PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 — 15. Januar 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

C. Agte u. K. Becker, Über die Zusammenhänge zwischen der Änderung der physikalischen Eigenschaften durch Kaltbearbeitung und Mischkristallbildung und ihre Deutung. S. 65.

R. Kollath, Ergänzung zu: Übersicht über den Stand der Wirkungsquerschnitt-Forschung. S. 80.

Originalmitteilungen:

K. Engel u. W. S. Pforte, Ein vereinfachtes Duantenelektrometer und seine Benutzung zu Wechselspannungsmessungen. S. 81.

H. Dierkes, Prüfung der Christiansenschen Dreiplättenmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. S. 84.

J. Tausz u. H. Görlacher, Über die Ionisation der Luft bei der Oxydation von Phosphor. S. 91.

Yo Itiwara, Zur Methodik der Ionenzählung in der freien Atmosphäre. S. 97.

V. F. Hess, Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit des Herrn Yo Itiwara. S. 106.

N. S. Akulov, Über den kritischen Anisotropiepunkt ferromagnetischer Kristalle. S. 107.

P. C. Mahanti, Die Molekularstruktur dreiatomiger Gase. II. H_2O, H_2S und N_2O. S. 108.

L. Infeld, Über eine Interpretation der neuen Einsteinschen Weltgeometrie auf dem Boden der klassischen Mechanik. S. 110.

W. Seitz, Über die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz. S. 112.

L. Bewilogua, Über die Genauigkeit von Interferenzmessungen in der Molekel mit Röntgen- und Kathodenstrahlen. S. 114.

R. Heilbrun, Zur Strobaesthesie. S. 118.

M. Speter, Replik auf Dr. Heilbruns Bemerkung „Zur Strobaesthesie". S. 418.

Besprechungen:

A. v. Antropoff u. M. v. Stackelberg, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie. S. 119.

I. Chazy, La théorie de la relativité et la mécanique céleste. S. 119.

G. Aliverti, Esercitazioni di Fisica Pratica. S. 119.

P. David, L'électro-acoustique. S. 119.

J. R. Brunner, Lehrbuch der Physik. S. 119.

I. Thibaud, Les rayons X. S. 119.

A. Duscheku. W. Mayer, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Bd. 2. S. 120.

G. Hessenberg, Vorlesungen über darstellende Geometrie. S. 120.

R. Rosenberg, Experimentierbuch für den Unterricht in der Naturlehre. I. Band. S. 120.

Berichtigung. S. 120.

Tagesereignisse. S. 120.

Personalien. S. 120.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die Zusammenhänge zwischen der Änderung der physikalischen Eigenschaften durch Kaltbearbeitung und Mischkristallbildung und ihre Deutung.

(Unter besonderer Berücksichtigung des Wolframs.)

Von Curt Agte und Karl Becker.

Inhaltsangabe.

I. Allgemeine Definition.
II. Mechanische Eigenschaften.
  a) Einfluß der Kaltverformung.
    1. Reißfestigkeit.
    2. Bruchquerschnittsverminderung.
    3. Torsionsmodul.
    4. Einfluß einer Temperaturbehandlung auf die Kaltverformung.
    5. Elastische Bearbeitungsspannungen.
  b) Einfluß der Mischkristallbildung.
III. Dichte und Härte.
IV. Elektrische Eigenschaften.
  a) Einfluß der Kaltverformung.
  b) Einfluß der Mischkristallbildung.
V. Diskussion der Ergebnisse.
  a) Analogie zwischen Kaltverformung und Mischkristallbildung.
  b) Das Matthiessensche Gesetz.
VI. Thermische Eigenschaften.
VII. Optische und magnetische Eigenschaften.
VIII. Chemische Eigenschaften.
IX. Schlußbetrachtung.

I. Allgemeine Definition.

Zwischen dem Verhalten eines Metalles bei Kaltverformung und bei Zusatz eines mischkristallbildenden Fremdbestandteiles besteht insofern eine Analogie, als sich in beiden Fällen die physikalischen Eigenschaften im gleichen Sinne ändern. Diese Analogie tritt bei einzelnen physikalischen Eigenschaften sehr deutlich quantitativ in Erscheinung, während sie in anderen Fällen rein qualitativer Natur ist. Im folgenden soll eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Eigenschaftsänderungen bei den an sich prinzipiell verschiedenen Vorgängen der Kaltverformung und der Mischkristallbildung

gegeben werden, da sich daraus einige Gesichtspunkte ergeben, die für das Verständnis dieser Erscheinungsformen wesentlich sind. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist bereits von van Liempt (1) unternommen worden, nachdem schon früher in groben Umrissen auf das ähnliche Verhalten eines Metalles bei der Bearbeitung und Legierungsbildung hingewiesen worden ist (2).

Als Beispiel, an dem wir im folgenden die Änderung der physikalischen Eigenschaften durch Kaltbearbeitung und Mischkristallbildung erörtern wollen, haben wir Wolfram gewählt. Dieses Metall erscheint, wie kein anderes, für die beabsichtigten Betrachtungen geeignet (61). Einmal kann es im Vergleich zu anderen Metallen ganz besonders stark verformt werden, und zweitens bietet es infolge seines hohen Schmelzpunktes die Möglichkeit, über ein sehr großes Temperaturgebiet den Einfluß einer Wärmebehandlung auf die physikalischen Eigenschaften eines verformten Metalles zu beobachten. Während z. B. von allen Metallen mit Ausnahme des Wolframs und des ihm nahestehenden Molybdäns, sowie Tantals, eine durch Kaltverformung bedingte Widerstandserhöhung von höchstens 6 Proz. beim Platin von Credner (3) gemessen wurde, und die übrigen Metalle einen noch wesentlich kleineren Einfluß der Kaltverformung auf die elektrische Leitfähigkeit erkennen lassen, finden Geiss und van Liempt (4) dagegen bei einem weitgehend heruntergezogenen Wolframdraht eine Widerstandszunahme von etwa 40 Proz. Die gleiche starke, verfestigende Wirkung zeigt sich bei dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, welcher entsprechend dem Matthiessenschen Gesetz erniedrigt wird, ferner bei den mechanischen und thermischen Eigenschaften. Die Zerreißfestigkeit des Wolframs wird durch starke Kaltbearbeitung um das 4fache gesteigert, der Wärmeausdehnungskoeffizient um 10 Proz. erniedrigt, die Lösungsgeschwindigkeit und die elektromotorische Kraft weitgehend geändert.

Die starke Verformungsmöglichkeit des Wolframs durch Kaltbearbeitung, welche in einer derart starken Änderung der physikalischen Eigenschaften ihren Ausdruck findet, ist zweifellos dadurch bedingt, daß hier die Temperatur, bei welcher die Kaltbearbeitung stattfindet, wie bei keinem anderen Metall von der Vergütungs- und Rekristallisationstemperatur entfernt liegt. Hierbei verstehen wir nach Koref (7) unter Vergütungstemperatur jene Temperatur, bis zu welcher der kalt gezogene Wolframdraht getempert werden muß, damit die durch Kaltverformung eingetretene Verfestigung wieder abnimmt (7). Unter Rekristallisationstemperatur soll jene Temperatur definiert sein, bei welcher ein Beginn des Kornwachstums zu beobachten ist. Die Vergütungstemperatur beträgt bei reinem Wolfram etwa 600° C, die Rekristallisationstemperatur etwa 1000° C. Beide Temperaturpunkte können bei Gegenwart von Fremdstoffen in dem Wolframdraht ansteigen, wobei im allgemeinen ein Temperaturintervall von 4—500° C zwischen Vergütungstemperatur und Rekristallisationstemperatur bestehen bleibt, wie in einer früheren Arbeit von K. Becker (6) gezeigt wurde. Dieses Temperaturintervall ist durch den hohen Schmelzpunkt des Wolframs bedingt und findet sich bei keinem anderen Metall.

Die Vergütungs- und Rekristallisationstemperatur, diese beiden für die physikalischen Eigenschaften eines kalt gezogenen Drahtes wichtigen Temperaturpunkte, können mit den verschiedensten physikalischen Methoden bestimmt werden. So kann die Vergütungstemperatur röntgenographisch durch Aufspaltung des $K\alpha$-Dubletts im Debye-Scherrer-Röntgenogramm (E. van Arkel (5), K. Becker (6)), oder durch die Entfestigung (F. Koref (7), C. Agte und K. Becker (8), v. Göler und Sachs (9)) gemessen werden. Die Rekristallisationstemperatur kann röntgenographisch (6) (52), wie auch metallographisch (7) (64) festgestellt werden. Die nach den einzelnen Methoden bestimmten Vergütungs- und Rekristallisationstemperaturen fallen selten genau zusammen. So besteht zwischen der mechanisch gemessenen und der röntgenographisch bestimmten Vergütungstemperatur ein Unterschied von etwa 100° C, der dadurch bedingt sein kann, daß in dem einen Fall eine Aussage über den ganzen Drahtquerschnitt, im anderen Fall nur über die Drahtoberfläche gemacht wird, wie von C. Agte und K. Becker (8) gezeigt wurde. Im Fall der Rekristallisationstemperatur liegt die metallographisch ermittelte Temperatur ebenfalls höher als die röntgenographisch beobachtete. Dies ist dadurch begründet, daß der Nachweis einer Kornvergröberung im Metallmikroskop an ein größeres Korn gebunden ist, als bei der röntgenographischen Untersuchung. Da wir die Rekristallisationstemperatur als die Temperatur des beginnenden Kornwachstums definieren, wollen wir im folgenden, soweit wir darauf Bezug nehmen, stets den kleinsten ermittelten Wert dieser Temperatur anführen.

Der kaltbearbeitete Draht, dessen Gitter durch den Bearbeitungsprozeß deformiert ist, und der infolge seiner inneren Spannungen Gitterbereiche mit zum Teil verkleinertem, zum Teil vergrößertem Atomabstand besitzt, wird beim Ausglühen folgende Umwandlungen durchmachen:

1. Bei der Vergütungstemperatur, bei welcher sich die inneren, das Atomgitter verformenden Spannungen aufzulösen beginnen, nehmen auch

die Atomabstände ihren ursprünglichen Wert nahezu wieder an, d. h., das durch die Kaltbearbeitung deformierte Gitter wird ausgeglättet, nachdem es wahrscheinlich schon bei etwas niedrigeren Temperaturen eine Veränderung erfahren hat. Die durch die $K\alpha$-Aufspaltung röntgenographisch zu ermittelnde Vergütungstemperatur besagt nämlich nur, daß die Störung im Gitterparameter weniger als 0,05 Proz. derselben beträgt. Irgendeine Veränderung der durch die Bearbeitungsrichtung orientierten Kristallite (Ziehstruktur) oder ein Kornwachstum ist mit der Vergütung noch nicht verbunden. Bei reinem Wolfram liegt dieser Punkt, wie bereits erwähnt, bei etwa 600° C.

2. Der Beginn des Kornwachstums macht sich in einem vorläufig nur röntgenographisch sichtbaren Größerwerden der Körner bemerkbar, ohne daß auch hierbei schon eine Strukturänderung im Kristallitgefüge des Drahtes stattfindet. Bei reinem Wolfram liegt diese Temperatur bei 1000° C.

3. Eine weitere Erhöhung der Ausglühtemperatur macht sich metallographisch in einer Verbreiterung der sogenannten Ziehlamellen bemerkbar, wobei gleichzeitig oder in einer kurz darauffolgenden Temperaturstufe einzelne selbständige neue Kristallite auftreten. Dieser Punkt liegt bei reinem Wolfram bei etwa 1200° C.

4. Erst ein Ausglühen bei einer noch höheren Temperatur bedingt ein Verschwinden der Ziehstruktur und eine Umorientierung der bereits gewachsenen und nur noch in einer kleineren Anzahl vorhandenen Kristallite zu einem regellosen Gefüge. Dieser Punkt liegt bei reinem Wolfram bei etwa 2000—2200° C.

Es ist früher von K. Becker (6) gezeigt worden, daß die unmittelbare Wirkung einer Kaltverformung, auch wenn sie sehr gering ist (10), eine Raumgitterstörung durch Änderung der Atomabstände von einem bestimmten Betrag hervorruft. Eine Störung des Raumgitters kann aber noch auf andere Weise entstehen. Durch den Einbau eines mischkristallbildenden Fremdbestandteiles im Raumgitter eines Metalles tritt gleichfalls eine Änderung in den Gitterabständen ein und zwar in dem Sinne (11), daß — von einigen Ausnahmen abgesehen — die Gitterkonstante des Mischkristalles sich annähernd additiv aus den Gitterkonstanten der beiden Komponenten berechnen läßt (12). Dabei sind im allgemeinen die Atome der beiden Komponenten nach statistischen Gesetzen im Atomgitter verteilt. Abweichungen sind sowohl vom Additivitätsgesetz (13) wie auch, bei entsprechend langer Wärmebehandlung, von der statistischen Verteilung beobachtet worden (14) (56). Doch ist es im letzten Falle fraglich, ob es sich dabei überhaupt noch um Mischkristalle handelt und ob „Mischkristalle mit symmetrischer Atomverteilung" nicht schon als intermetallische Verbindungen anzusehen sind (55) (57). Für unsere Betrachtungen spielen diese Abweichungen keine Rolle, da ja auch bei diesen Sonderfällen eine Veränderung des Atomgitters und damit auch der zwischen den einzelnen Atomen wirkenden Kraftfelder erfolgt.

Als mischkristallbildende Zusätze zum Wolfram, deren Wirkung wir besonders besprechen wollen, haben wir die dem Wolfram isomorphen Metalle Molybdän und Tantal gewählt. Beide Zusatzstoffe zeigen verhältnismäßig geringe Abweichungen vom Gitterparameter des Wolframs. So beträgt der Gitterparameter des Tantals 3,281 Å, des Molybdäns 3,142 Å, des Wolframs 3,155 Å. Vom System Wolfram-Molybdän ist bekannt, daß beide eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, wie von Geiss und van Liempt (15) eingehend dargelegt worden ist. Die Mischkristallbildung ist sowohl thermisch, als auch elektrisch und thermoelektrisch, sowie röntgenographisch (16) einwandfrei nachgewiesen worden. Die Mischkristallbildung im binären System Wolfram-Molybdän ist auch nicht weiter verwunderlich, da die beiden Metalle in der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems stehen, und sie bei gleicher Gitterstruktur (17) (55) in der Gitterkonstanten nur um 0,5 Proz. voneinander abweichen. Demzufolge sind auch die Störungen des Raumgitters bei geringen Zusatzmengen von Molybdän zu Wolfram nur gering. Auch Tantal und Wolfram bilden nach unseren Untersuchungen eine lückenlose Mischkristallreihe.

Tantal und Wolfram zeigen bei gleichfalls gleicher Gitterstruktur einen Unterschied in den Gitterkonstanten von 4 Proz. (8) (51). Sowohl bei dem System Wolfram-Molybdän, als auch bei dem System Wolfram-Tantal ist das Vegardsche Additivitätsgesetz innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Festigkeit, Härte, elektrischer Widerstand und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, sowie andere physikalische Eigenschaften werden naturgemäß durch Zusätze von Tantal ungleich stärker verändert, als durch Zusätze gleicher Mengen von Molybdän, da die Veränderung des Gitterparameters im ersten Fall das 8fache des zweiten Falles beträgt.

Wenngleich eine gewisse Ähnlichkeit bei der Raumgitterdeformation eines reinen Metalles durch Kaltbearbeitung und durch Mischkristallbildung in der Hinsicht besteht, daß in beiden Fällen die Atomabstände geändert werden, so ist doch ein prinzipieller Unterschied darin zu erblicken, daß in beiden Fällen die Änderung der Atomabstände in einem bestimmten Kristall-

bereich ganz verschieden vor sich geht. Im Fall der Kaltbearbeitung können durch die Anwesenheit von Zug- und Druckspannungen die Atomabstände sowohl verkleinert, als auch vergrößert werden. Der Unterschied zwischen dem größten und dem kleinsten Wert der Atomabstände beträgt in einem kaltbearbeiteten Metall höchstens 1 Proz. Es werden also mit einer Schwankung von $\pm$ 0,5 Proz. um den Normalwert des Atomabstandes sämtliche Atomabstände in einem bestimmten Gitterbereich vorhanden sein, bei Wolfram also alle Atomabstände zwischen 2,722 bis 2,748 Å, wenn 2,735 der Normalwert entsprechend einer Gitterkonstanten von 3,155 Å ist.

Im Fall einer Mischkristallbildung geht dagegen die Raumgitterstörung so vor sich, daß sich die Atomabstände des Mischkristalles auf einen Mittelwert einstellen, der sich additiv aus den Atomabständen der Komponenten berechnen läßt (55). Wir haben in diesem Falle also in einem größeren Gitterbereich tatsächlich nur einen konstanten Atomabstand, während im Falle eines kaltbearbeiteten Metalles kontinuierliche Übergänge zwischen zwei Werten als obere und untere Grenze bestehen. Diese Gitterstörung kann, was als ein weiterer augenfälliger Unterschied anzusehen ist, bei der Mischkristallbildung wesentlich größere Werte erreichen, als bei der Kaltverformung.

Bei einem verformten Mischkristall liegt dann naturgemäß eine Raumgitterstörung in doppelter Hinsicht vor, indem der Gitterabstand, der sich additiv aus den beiden Komponenten ergibt, außerdem noch einer Schwankung von $\pm$ 0,5 Proz. unterworfen ist, welche sich — wie im Falle des kaltverformten reinen Metalles — aus den Druck- und Zugspannungen ergibt.

Es werden also im Falle von verformten Mischkristallen sich die physikalischen Eigenschaften, die sich schon durch die Mischkristallbildung verändert haben, durch eine Kaltverformung noch weiterhin zusätzlich geändert. In den im folgenden gegebenen Beispielen soll nun gezeigt werden, wie weit sich die physikalischen Eigenschaften ändern, wenn eine Kaltverformung, eine Mischkristallbildung bzw. eine Verformung der Mischkristalle eintritt, und wie weit in allen diesen drei Fällen in der Änderung der physikalischen Eigenschaften Analogie vorhanden ist. Die Spannungen, die in einem verformten Werkstück auftreten, wollen wir als elastische und als Bearbeitungsspannungen definieren. Unter dem Begriff der Bearbeitungsspannungen verstehen wir Druck- oder Zugspannungen, welche ganze Kristallpartien des Werkstückes elastisch verbiegen und deren algebraische Summe Null ist. Die Zug- und Druckspannungen befinden sich im Gleichgewicht.

Die Bearbeitungsspannungen unterscheiden sich von den bei einer einseitigen oder auch allseitig gleichen Beanspruchung auftretenden elastischen Spannungen dadurch, daß sie sowohl eine plastische, als auch eine elastische Deformation des Kristallgitters bedingen. Die plastische Deformation führt dadurch zu einem Zerfall der Kristallite, daß sie nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze eine Ausbildung von Gleitflächen hervorruft, längs welcher dann eine Bewegung mehr oder minder großer Kristallbereiche, der sogenannten Gleitpakete, stattfindet. Unter dem Einfluß der deformierenden Kräfte tritt dann noch eine Blockierung und Fältelung der Gleitflächen ein (48). Die noch hinzutretende elastische Deformation der Kristallite bzw. der Gleitpakete bewirkt noch eine zusätzliche Raumgitterstörung in dem Sinne, daß durch Verbiegung des Raumgitters eine Änderung der Atomabstände eintritt, so daß diese mit einem höchsten und einem kleinsten Wert um den Normalwert schwanken und alle Möglichkeiten zwischen diesen beiden Grenzwerten vorliegen können. Die reinen elastischen Spannungen, die bei einer einseitigen Belastung unterhalb der Elastizitätsgrenze auftreten, bedingen zwar eine Verbiegung des Raumgitters, aber noch keinen Zerfall der Kristallite. Sie werden daher die Ursache einer Änderung der Atomabstände sein, aber keinerlei Gleitung hervorrufen. Sie verschwinden sofort nach der Entlastung, während die Bearbeitungsspannungen, die wir auch Zug- und Druckspannungen genannt haben, erst bei höheren Temperaturen, die zum größten Teil aber unterhalb der Vergütungstemperatur liegen, rückgängig gemacht werden können. Die Bearbeitungsspannungen treten nur bei gleichzeitiger plastischer Raumgitterdeformation auf. Bei der Mischkristallbildung sind nur bleibende Deformationen des Raumgitters denkbar, dagegen keine elastischen Zug- und Druckspannungen, wie bei der Kaltverformung. Es kann daher diese Art von Deformation durch Tempern nicht rückgängig gemacht werden.

II. Mechanische Eigenschaften.

Die Änderung der mechanischen Eigenschaften mit zunehmender Kaltbearbeitung wurde an der Reißfestigkeit, dem Torsionsmodul, der Bruchquerschnittsverminderung, den elastischen Bearbeitungsspannungen, an Härte und Dichte untersucht. Der Einfluß einer Mischkristallbildung wurde an der Festigkeit und an der Dichte nachgewiesen. Zur Untersuchung kamen in allen Fällen kaltgezogene Drähte, deren Durchmesserabnahme beim Ziehen als ein Maß für die Kaltverformung angesehen werden kann. Als ein Maß für die Raumgitterstörung durch die

Mischkristallbildung kann die Änderung der Gitterkonstanten angenommen werden.

a) Einfluß der Kaltverformung.

1. Reißfestigkeit.

Die Reißfestigkeit eines gehämmerten vielkristallinen Wolframsinterstabes und dann gezogenen Wolframdrahtes in Abhängigkeit von

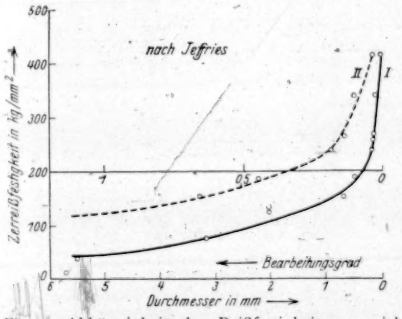


Fig. 1. Abhängigkeit der Reißfestigkeit von vielkristallinen Drähten, vom Bearbeitungsgrad (Durchmesserverminderung beim Ziehprozeß). Abszisse 0 bis 6 gehört zu Kurve I, 0 bis 1 zu Kurve II.

der Durchmesserverminderung des Drahtes ist in Fig. 1 nach Messungen von Jeffries (19) wiedergegeben. Nehmen wir die Festigkeit eines idealen, ausgeglühten Wolframeinkristalles mit

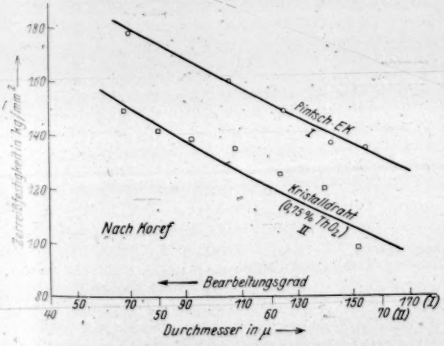


Fig. 2. Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Einkristalldrähten vom Bearbeitungsgrad.

110 kg/mm² an, dann ergibt sich aus den Messungen, daß Wolfram auf nahezu das 4fache durch Kaltbearbeitung verformt werden kann. Die ersten Festigkeitsmessungen an verformten und weitgehend heruntergezogenen Wolframeinkristallen in Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrad liegen von Koref (7) vor (Fig. 2).

2. Bruchquerschnittsverminderung.

Während die Festigkeit durch Kaltverformung sehr stark erhöht wird, wird die Bruchquerschnittsverminderung, ebenso wie die Dehnung, dabei stark erniedrigt. Der Zusammenhang

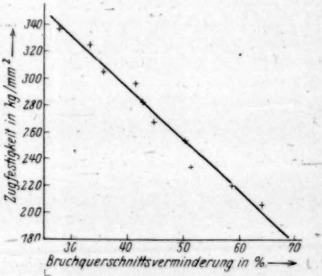


Fig. 3. Abhängigkeit der Bruchquerschnittsverminderung von der Zugfestigkeit.

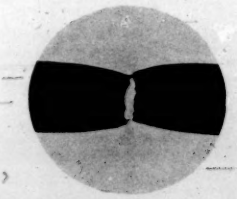


Fig. 4. Querschnitt eines zerrissenen Wolframdrahts.

zwischen der Festigkeit und der Bruchquerschnittsverminderung kaltbearbeiteter Wolframdrähte ist nahezu linear, wie aus Fig. 3 hervorgeht. Fig. 4 zeigt die Bruchstelle eines zerrissenen Wolframdrahtes.

3. Torsionsmodul.

Die Abhängigkeit des Torsionsmoduls vom Bearbeitungsgrad ist in Fig. 5 gezeigt. Durch Verfestigung wird der Torsionsmodul erhöht (vgl. auch Sieg (20), Schriever (21)), so z. B. in dem von uns angeführten Falle von etwa 13 000 kg/mm² auf etwa 18 000 kg/mm². Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die starke Erhöhung der Torsionsfestigkeit durch die Kaltbearbeitung notwendigerweise nicht durch eine Störung des Raumgitters bedingt zu sein braucht, sondern daß auch andere Gründe hier, wie z. B. das Verschwinden von Spalten, Hohlräumen od. dgl., zu Erklärungen herangeführt werden können. Auf

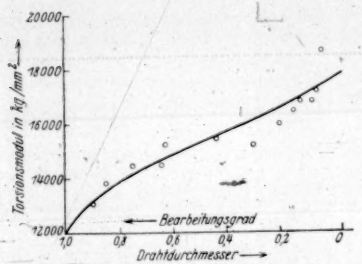


Fig. 5. Abhängigkeit des Torsionsmoduls vom Bearbeitungsgrad.

diese Erklärungsmöglichkeit hat bereits Geiss (22) aufmerksam gemacht.

4. Einfluß einer Temperaturbehandlung auf die Kaltverformung.

Aus allen diesen Messungen geht hervor, daß mit zunehmender Kaltbearbeitung eine starke Erhöhung der mechanischen Festigkeit eintritt. Wie weit diese Verfestigung durch ein Tempern rückgängig gemacht werden kann, soll Fig. 6

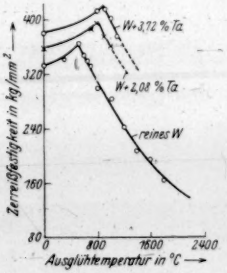


Fig. 6. Abhängigkeit der Reißfestigkeit von verfestigten Wolframdrähten und Wolframmischkristalldrähten von der Temperaturbehandlung der Drähte.

verdeutlichen. Es ist hier nach Agte und K. Becker (8) gezeigt, wie ein verformter Wolframdraht von 70 μ Durchmesser durch Ausglühen bei verschiedenen Temperaturen wieder entfestigt werden kann. Es ist zunächst aus der Fig. 6 zu ersehen, daß bei dem Draht mit steigender Temperatur eine weitere geringe, bereits von Frhrn. v. Göler und Sachs (9) beobachtete Verfestigung stattfindet; von einer bestimmten Temperatur ab nimmt dann die Festigkeit rasch ab. Diese Temperatur der beginnenden Entfestigung ist von Koref (7) als die Vergütungstemperatur bezeichnet worden. Der geringe Anstieg der Festigkeit bis zur Vergütungstemperatur ist offenbar dadurch bedingt, daß die sich auslösenden elastischen Bearbeitungsspannungen zum Teil eine weitere plastische Verspannung des Drahtes hervorrufen.

Den scheinbar umgekehrten Einfluß einer Temperung, als auf die Reißfestigkeit, zeigt die in Fig. 7 dargestellte Abhängigkeit der Torsionsfestigkeit. Hier ist mit steigender Ausglühtemperatur ein Anstieg des Torsionsmoduls zu

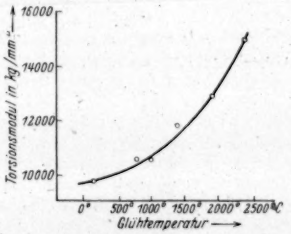


Fig. 7. Abhängigkeit des Torsionsmoduls verfestigter Wolframdrähte von der Temperaturbehandlung der Drähte.

beobachten, was aber darauf zurückzuführen ist, daß der Torsionsmodul sehr stark von Rissen und Spalten in einem Draht abhängt. Mit zunehmender Ausglühtemperatur schließen sich diese Risse in einem Draht, wodurch die Torsionsfestigkeit naturgemäß ansteigen muß. Wir haben jedoch dieses Beispiel angeführt, um zu zeigen, daß unter Umständen Drahtfehler einen größeren Einfluß auf das mechanische Verhalten eines ausgeglühten Drahtes haben können, als eine mechanische Verformung.

5. Elastische Bearbeitungsspannungen.

Wie weit in einem stark heruntergezogenen Wolframdraht Zug- und Druckspannungen im Sinne von Heyn und Bauer (23) vorhanden sind, soll Fig. 8 zeigen. Es wurde hier ein Draht von einem Durchmesser von 0,850 mm auf etwa 0,600 mm abgeätzt, und die Längenänderung gemessen, die er beim Abätzen auf die verschiedenen Zwischendurchmesser zeigte. Wir sehen aus der Fig. 8 das Vorhandensein von sehr starken Zugspannungen an der Oberfläche, die nach der Mitte des Drahtes zu allmählich kleiner werden (24), um dann von einem bestimmten Durchmesser ab in Druckspannungen überzugehen. Von den beiden in Fig. 8 dargestellten Diagrammen zeigt das Diagramm *A* die Zug- und Druckspannungen eines Drahtes, der unter sehr starker Verformung in einer einzigen Ziehstufe von 0,980 auf 0,850 mm herabgezogen wurde, während der Draht *B* auf denselben Querschnitt unter

schwächerer Verformung mit vier Ziehstufen bezogen wurde. Es ist in der Fig. 8 deutlich zu er-

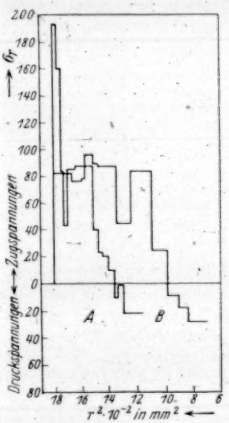


Fig. 8. Druck- und Zugspannungen in verschiedenen Zonen eines Wolframdrahtes. *A* in wenigen Stufen stark heruntergezogen, *B* in vielen Stufen auf den gleichen Durchmesser wie *A* gezogen.

kennen, daß sich die Spannungen in dem Draht *B* wesentlich gleichmäßiger verteilen, als in dem Draht *A*.

Wie weit ein Ausglühen eines Drahtes auf das Auslösen der Spannungen einen Einfluß hat, ist in Fig. 9 dargestellt. Hier ist ein Wolfram-

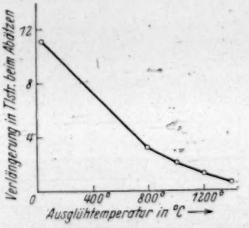


Fig. 9. Auslösen der Spannungen eines Wolframdrahtes beim Tempern durch Messung der Verlängerung des Drahtes beim Abätzen.

draht nach bestimmten Glühstufen oberflächlich abgeätzt und die Verlängerung des Drahtes beim Ätzen auf den gleichen Durchmesser, die dadurch bedingt ist, daß die stark verformte Oberflächenschicht weggelöst wird, als Maß für die Spannungen aufgetragen. Aus der Fig. 9 ist ersichtlich, daß bei der Vergütungstemperatur von etwa 800° C schon etwa $^2/_3$ aller Spannungen verschwunden ist (25). Es sind dies offenbar die elastischen Spannungen, die im Fall von Fig. 6 die Verfestigung des Drahtes beim Ausglühen zwischen Zimmertemperatur und der Vergütungstemperatur bedingt hatten.

Aus den im vorangehenden geschilderten Versuchen können wir schließen, daß bei einem kaltgezogenen reinen Wolframdraht eine starke elastische, wie auch starke plastische Verformung vorhanden ist, und daß die elastischen Spannungen keinen vorwiegenden Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften haben und sich schon bei Temperaturen, die unterhalb der Vergütungstemperatur liegen, weitgehend entfernen lassen. Ihre Auslösung durch Wärmebehandlung übt auf den Wolframdraht keine entfestigende, sondern eine verfestigende Wirkung aus. Die Verfestigung ist in der Hauptsache durch die plastischen Verformungen bedingt, welche die unmittelbare Ursache einer Raumgitterdeformation sind. Erst wenn die Ausglühtemperatur so hoch ist, daß die Raumgitterdeformation verschwindet bzw. nach unserer früheren Nomenklatur (6) das Raumgitter infolge der Wärmebehandlung ausgeglättet wird, beginnen die plastischen Verspannungen zu verschwinden.

b) Einfluß der Mischkristallbildung.

Durch den Einbau eines mischkristallbildenden Fremdbestandteiles wird die Festigkeit im allgemeinen erhöht (60). Die Erhöhung der Festigkeit ist desto größer, je größer die Menge des zugesetzten Fremdbestandteiles ist. Sie ist aber auch von der Art des gelösten Stoffes abhängig. Wird ein kaltbearbeiteter Mischkristalldraht getempert, dann nimmt mit steigender Ausglühtemperatur die Festigkeit des Mischkristalldrahtes zunächst wie die Festigkeit bei dem reinen Metall zu, um dann von der Vergütungstemperatur abzusinken (8). Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, verlaufen die Festigkeitskurven von tantalhaltigen Mischkristalldrähten der Festigkeitskurve des reinen Wolframdrahtes nahezu parallel. Aus der Fig. 6 ist außerdem ersichtlich, daß außer der Erhöhung der Festigkeit mit zunehmendem Gehalt an Tantal auch die Vergütungstemperatur steigt. Durch Vergleich der Festigkeitskurven der Mischkristalldrähte mit der Festigkeitskurve des reinen Wolframs geht hervor, daß durch den Einbau von 2,08 Proz. Tantal in das Wolframgitter die Festigkeit bei gleichem Bearbeitungsgrad um etwa 6 Proz., durch den Einbau von 3,72 Proz. Tantal in das Wolframgitter um etwa 13 Proz. erhöht wird und daß diese Steigerung der Festigkeit auch bei allen anderen Glühstufen angenähert beibehalten wird. Diese Erhöhung der Festigkeit ist also als eine reine Funktion der Änderung des Kraftfeldes im Atomgitter durch die Mischkristallbildung mit

dem Tantal anzusehen, welches äußerlich dadurch zum Ausdruck kommt, daß sich die Atomabstände des Wolframs um einen bestimmten Betrag vergrößern. Je größer diese Störung im Atomgitter ist, desto höher steigt die Vergütungstemperatur. Die Erhöhung der Vergütungstemperatur durch Mischkristallbildung ist anscheinend, wie von C. Agte und K. Becker (8) gezeigt worden ist, bei kleinen Zusätzen proportional der durch den Einbau des fremden Bestandteils bewirkten Raumgitterstörung, wobei es gleichgültig ist, ob dabei das Gitter dilatiert oder komprimiert wird.

Eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, daß die Festigkeit bei Mischkristallbildung erhöht wird, ist von C. Agte und K. Becker (8) bei dem System Wolfram-Molybdän beobachtet worden. Ein Einbau von 0,7 Proz. Molybdän in das Wolframgitter erniedrigt die Festigkeit um etwa 5 Proz., von 3,8 Proz. Molybdän um etwa 10 Proz. bei dem gezogenen Draht. Eine Erklärung für diese Anomalie dürfte sich daraus ergeben, daß bei Wolfram bis etwa 800° C (Goucher (19)) die Korngrenzenfestigkeit größer ist als die Kristallfestigkeit, während bei Molybdän die Verhältnisse umgekehrt liegen. Nach eigenen Messungen beträgt die Festigkeit eines Molybdäneinkristalls nur etwa 35 kg/mm² gegen 110 kg/mm² des Wolframs. Aus diesem Grunde scheint es verständlich, daß die Korngrenzenfestigkeit des Wolframs durch Einbau von Molybdän in sein Gitter merklich verkleinert wird (58).

Die Wirkung eines mischkristallbildenden Zusatzes auf die Verfestigung von Einkristallen ist besonders eingehend von P. Rosband und E. Schmid (65) untersucht worden. Sie bestimmten die Wirkung eines geringen Zusatzes von Cadmium und Zinn auf die mechanischen Eigenschaften, wie Streckgrenze, kritische Schubspannung, Dehnung und Reißfestigkeit, eines Zinkeinkristalles und stellten fest, daß mit Erhöhung der mischkristallbildenden Zusätze die Formfestigkeit stark vergrößert wird. So beträgt die kritische Schubspannung an der Streckgrenze bei 0,53 Proz. Cadmium das 9fache, bei 1,03 Proz. Cadmium das 12,2fache des für den Zinkeinkristall gültigen Wertes. Die Verfestigbarkeit von Zink-Cadmium-Mischkristallen dagegen nimmt mit steigendem Cadmiumgehalt ab.

III. Dichte und Härte.

Wie weit ein Hämmern und Ziehen eines Wolframdrahtes einen Einfluß auf die Dichte hat, ist neben anderen Autoren eingehend von H. Wolff (26) untersucht worden. Es wurde dabei festgestellt, daß mit zunehmender Kaltbearbeitung zunächst ein Ansteigen der Dichte erfolgt, welche bei einem Drahtdurchmesser von etwa 0,8 mm den Wert der Dichte eines Wolframeinkristalles erreicht, um dann nach weiterem Ziehen wieder zu sinken. Die entsprechenden Zahlen sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle:

Drahtdurchmesser mm:	3,5	1,65	0,90	0,80	0,60	0,40
Dichte:	19,19	19,22	19,27	19,27	19,26	19,23
Drahtdurchmesser mm:	0,30	0,06				
Dichte:	19,20	18,76				

Die Dichteabnahme bei dem Ziehen auf sehr kleinen Durchmesser scheint eine sekundäre Ursache zu haben, indem sich Hohlräume und Spalten im Draht bilden. Eine Dichtezunahme bei der Kaltbearbeitung, die größer als die theoretische Dichte eines Einkristalles ist, ist bisher in der Literatur bei Wolfram nur an einer älteren Messung (27), die nicht überzeugend ist (28), angegeben.

Eine reelle Dichteänderung durch Kaltbearbeitung, die durch Raumgitterstörung bedingt ist, ist nicht zu erwarten, da bei einem bearbeiteten Metall das Raumgitter in gleicher Weise komprimiert wie auch dilatiert sein muß, so daß die algebraische Summe aller Dichteänderungen der einzelnen Gitterbereiche Null sein muß.

Ein Ausglühen von gezogenen Wolframdrähten scheint insofern einen Einfluß auf die Dichte zu haben, als bei der Vergütungs- wie auch bei der Rekristallisationstemperatur eine kleine Dichteerhöhung eintritt, wie von Koref (7) nachgewiesen wurde, die aber wahrscheinlich auf das Verschwinden von Hohlräumen zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu einer nicht meßbaren reellen Dichteänderung bei der Kaltbearbeitung ist eine Dichteänderung durch Mischkristallbildung, bei welcher eine das Gitter nur nach einer Richtung beeinflussende Änderung in den Atomabständen erfolgt, durchaus meßbar. Vorausgesetzt, daß sich die Gitterkonstanten eines Mischkristalles additiv zu den Gitterkonstanten der Komponenten verhalten, wird sich auch die Dichte eines Mischkristalles additiv aus den Dichten seiner Komponenten ergeben. Für das System Wolfram und Tantal sind diese Verhältnisse in Fig. 10 wiedergegeben. Für das System Wolfram-Molybdän liegen Messungen mit dem gleichen Ergebnis von Geiss und van Liempt vor (15) (72).

Die Härte nimmt bei einem verformten Metall mit zunehmendem Bearbeitungsgrad zu und

kann bei stark bearbeitetem Wolfram etwa den doppelten Wert wie bei unbearbeitetem Wolfram (Fink (29)) erreichen; bei Mischkristallbildung

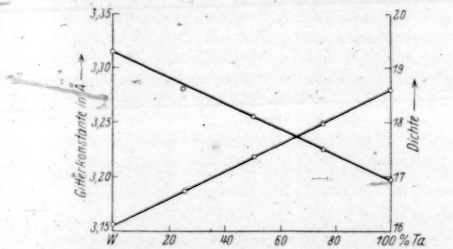


Fig. 10. Abhängigkeit der Gitterkonstanten und Dichte von der Zusammensetzung im System Wolfram-Tantal.

steigt desgleichen die Härte mit zunehmender Menge des Fremdstoffes mehr oder minder stark an.

IV. Elektrische Eigenschaften.

a) Einfluß der Kaltverformung.

Der elektrische Widerstand eines kaltverformten Metalles steigt mit zunehmendem Bearbeitungsgrad an. In Fig. 11 ist die Widerstandszunahme als Funktion der Belastung beim Zerreißversuch eines bearbeiteten Wolframdrahtes wiedergegeben. Im Gebiet der elastischen Verformung ist mit zunehmender Last zunächst eine lineare Widerstandszunahme zu beobachten, wie schon von E. Lax (49) und von Geiss und van Liempt (50) gezeigt wurde. Diese Widerstandszunahme ist zum größten Teil durch eine Änderung der Drahtabmessungen (entsprechend dem Hookeschen Gesetz) zu erklären.

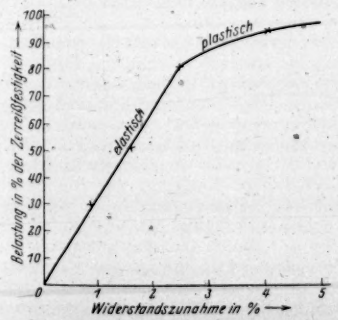


Fig. 11. Abhängigkeit der Widerstandsänderung eines Drahtes bei elastischer und plastischer Längsdehnung.

Die Rechnung ergibt, daß etwa $^2/_3$ der Widerstandsänderung durch die Längsdehnung und Querschnittsverminderung des Drahtes erklärt werden kann. Das restliche Drittel der Widerstandsänderung muß daher durch die elastische Verbiegung bedingt sein. Nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze, die sich in der Kurve

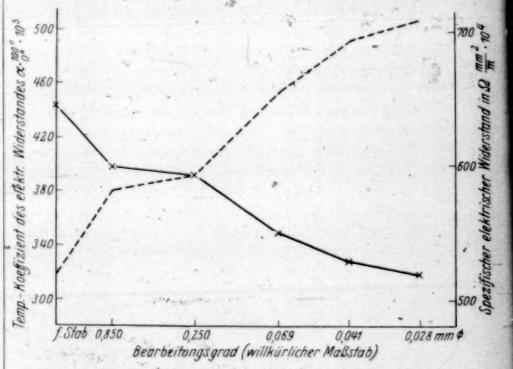


Fig. 12. Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands (gestrichelte Kurve) und seines Temperaturkoeffizienten (voll ausgezogene Kurve) von Wolframdrähten vom Bearbeitungsgrad.

durch einen Knickpunkt anzeigt, ist im Gebiet der plastischen Verformung eine starke Zunahme des elektrischen Widerstandes zu beobachten, die aber nur zu einem kleinen Anteil durch die Dimensionsänderung des Drahtes erklärt werden kann.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nimmt, wie aus Fig. 12 ersichtlich ist, mit zunehmendem Bearbeitungsgrad ab. Der spezifische elektrische Widerstand steigt dann entsprechend dem Matthiessenschen Gesetz an.

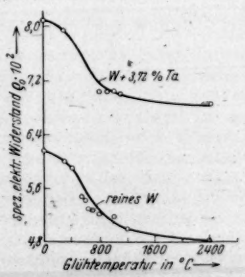


Fig. 13. Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands eines verfestigten Wolframdrahtes und Wolframmischkristalldrahtes von der Temperaturbehandlung des Drahtes.

Ein Tempern eines verformten Wolframdrahtes bedingt analog zu den Festigkeitseigenschaften eine Abnahme des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Ausglühtemperatur, wie in Fig. 13 dargestellt ist, und eine Zunahme des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, wie Fig. 14 zeigt. Während jedoch eine Entfestigung

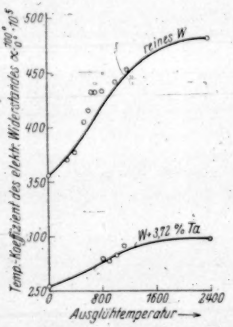


Fig. 14. Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands bearbeiteter Wolfram- und Wolframmischkristalldrähte von der Temperaturbehandlung.

erst bei 600° C zu beobachten ist, beginnt die Widerstandsabnahme schon bei relativ niedrigen Temperaturen, die jedenfalls noch weit unterhalb der Vergütungstemperatur liegen, um bei der Vergütungstemperatur schon auf $^1/_3$ der durch den Bearbeitungsvorgang hervorgerufenen Widerstandsänderung herabgesunken zu sein. Eine analoge Erscheinung zeigt sich selbstverständlich auch bei dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, der gleichfalls bei Temperaturen, die unterhalb der Vergütungstemperatur liegen, sich zu verändern beginnt (8).

b) Einfluß der Mischkristallbildung.

Der Einfluß einer Mischkristallbildung auf die elektrischen Eigenschaften ist gleichfalls aus den Fig. 13 und 14 zu ersehen (8). Ein bearbeiteter Mischkristalldraht mit 3,72 Proz. Tantal zeigt mit zunehmender Ausglühtemperatur eine ähnliche Widerstandsabnahme, wie der reine Wolframdraht. Die Widerstandskurven des reinen Wolframdrahtes und des Mischkristalldrahtes laufen, ähnlich den Festigkeitskurven, annähernd parallel, wobei bei Zimmertemperatur, wie auch bei allen anderen Ausglühtemperaturen der Widerstand des Mischkristalldrahtes bei 3,72 Proz. Tantal um 30—40 Proz., bei 2,08 Proz. Tantal um etwa 18—23 Proz. höher ist, als der Widerstand des reinen Wolframdrahtes. Die gleiche Änderung ist bei den Temperaturkoeffizienten der Mischkristalldrähte zu beobachten. Der Einfluß, den die Mischkristallbildung auf den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ausübt, ist in Fig. 14 deutlich zu erkennen. Bei Molybdänzusätzen verlaufen die Widerstandsänderungen durch Mischkristallbildung und gleichzeitige Kaltverformung im gleichen Sinne, wie von C. Agte und K. Becker (8) gezeigt wurde.

V. Diskussion der Ergebnisse.

a) Analogie zwischen Kaltverformung und Mischkristallbildung bei den mechanischen und elektrischen Eigenschaften.

Es geht also aus dem Voranstehenden hervor, daß die elektrischen Eigenschaften sowohl von kaltbearbeitetem reinem Wolfram, als auch von Mischkristalldrähten in dem gleichen Sinne verändert werden wie die Festigkeitseigenschaften. Dabei ist jedoch ein prinzipieller Unterschied der Änderung der elektrischen und der Änderung der Festigkeitseigenschaften zu beobachten. Während eine Abnahme der Festigkeit erst von der Vergütungstemperatur ab zu beobachten ist, zeigt sich eine Änderung der elektrischen Eigenschaften schon bei wesentlich tieferen Temperaturen. So beginnt sowohl der elektrische Widerstand, wie auch der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes eine Veränderung schon bei einer Ausglühtemperatur von etwa 300° C zu erfahren, um bei der Vergütungstemperatur sich schon stark dem Endwert genähert zu haben. Irgendeine sprunghafte Änderung ist in beiden Fällen bei der Vergütungstemperatur nicht zu beobachten. Es liegt deshalb der Schluß nahe, daß die unmittelbare Ursache der Eigenschaftsänderung in beiden Fällen eine verschiedene ist, und daß die Änderung der elektrischen Eigenschaften nicht wie die Änderungen des Festigkeitseigenschaften auf Raumgitterstörung zurückgeführt werden kann (30).

Geiss und van Liempt (4) versuchen, die Änderung aller physikalischen Eigenschaften durch eine Atombeeinflußung zu erklären. Wenn sich diese Hypothese auch für Änderung der Festigkeitseigenschaften nicht aufrechterhalten läßt, worauf auch schon K. Becker (6), van Arkel und Burgers (31) hingewiesen haben, so gibt sie doch bei der Erklärung der Änderung der elektrischen Eigenschaften durch Kaltbearbeitung gewisse Anhaltspunkte.

Wird ein Metall einer Kaltverformung unterworfen, dann treten infolge der Bearbeitungsspannungen neben einer plastischen Deformation, welche in einem Gleitvorgang innerhalb der Kristallite besteht, noch elastische Verspannungen innerhalb der Gleitlamellen ein, durch

welche die Atomabstände sich um einen Mittelwert herum ändern. Durch die Änderung der Atomabstände erfahren aber auch die zwischen den einzelnen Atomen wirkenden Kraftfelder eine Veränderung, so daß wir hier von einer Atomdeformation sprechen können. Die Versuche haben gezeigt, daß ein Teil der Atomdeformation schon rückgängig gemacht werden kann, wenn die elastischen Verspannungen aus dem kaltbearbeiteten Wolframdraht verschwinden. Dieses ist aber schon bei relativ niedrigen Temperaturen der Fall, welche weit unterhalb der Vergütungstemperatur liegen. Das gleichzeitige Verschwinden dieser elastischen Spannungen und die Abnahme des elektrischen Widerstandes, sowie die Zunahme des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes können als eine Stütze dafür gelten, daß es bei den elektrischen Eigenschaften im Gegensatz zu den Festigkeitseigenschaften sich nur um eine Atombeeinflußung bei kaltbearbeiteten Metallen handelt.

Daß aber die Atombeeinflußung nicht allein durch eine einseitige elastische Verspannung hervorgerufen sein kann, zeigt die geringe Widerstandszunahme bei elastischer Längsdehnung im Vergleich zu der starken Widerstandszunahme bei Kaltbearbeitung, sowie der Umstand, daß das Auslösen der elastischen Bearbeitungsspannungen unterhalb der Vergütungstemperatur noch kein Absinken des Widerstandes auf den Endwert mit sich bringt. Es muß daher die plastische Verformung ihrerseits noch eine zusätzliche Atomdeformation in der durch die elastische Spannung hervorgerufenen Atomdeformation bedingen, um die starke Widerstandserhöhung bei der Kaltbearbeitung zu erklären. Diese Atomdeformation dürfte ihren Sitz in der Grenzfläche der Gleitlamellen haben. Da bei einer Mischkristallbildung nicht nur eine Störung des Raumgitters eintritt, sondern auch durch Änderung des Kraftfeldes der einzelnen Atome eine Deformation der Atome selbst stattfinden muß, müssen bei einer Mischkristallbildung sich die elektrischen Eigenschaften ebenso ändern, wie die Festigkeitseigenschaften. Bei bearbeiteten Mischkristallen kommt dann eine weitere zusätzliche Änderung der elektrischen Eigenschaften in dem gleichen Sinne wie bei den bearbeiteten reinen Metallen hinzu (73).

b) Das Matthiessensche Gesetz.

Die Analogie zwischen Kaltverformung und Mischkristallbildung kommt bei den elektrischen Eigenschaften besonders deutlich im Matthiessenschen Gesetz zum Ausdruck, welches besagt, daß das Produkt aus dem spezifischen elektrischen Widerstand und seinem Temperaturkoeffizienten eine Konstante ist (32). Dieses Gesetz gilt sowohl bei kaltverformten Metallen, als auch bei Mischkristallen, worauf zuerst Geiss und van Liempt (33) aufmerksam gemacht haben. Beim Vergleich von gezogenen Drähten aus reinem Wolfram, Wolfram-Tantal- und Wolfram-Molybdän-Mischkristallen zeigt sich lediglich in der Konstante des Matthiessenschen Gesetzes eine systematische Abweichung, die offenbar durch die Art, wie die Mischkristallbildung verläuft, d. h. ob dadurch das Gitter dilatiert oder komprimiert ist, bedingt sein könnte. Es ist von C. Agte und K. Becker (8) gezeigt worden, daß $\varrho \cdot \alpha_0^{100}$ von gezogenen Drähten bei allen Temperstufen zwischen Zimmertemperatur und 2400° C bei reinem Wolfram $225 \cdot 10^{-6}$ beträgt, bei Wolfram mit 0,7 Proz. Molybdän $229 \cdot 10^{-6}$, bei Wolfram mit 3,8 Proz. Molybdän $237 \cdot 10^{-6}$, bei Wolfram mit 2,08 Proz. Tantal $211 \cdot 10^{-6}$ und bei Wolfram mit 3,72 Proz. Tantal $200 \cdot 10^{-6}$. Da durch den Einbau von Molybdän in das Wolframgitter die Atomabstände verkleinert, durch den Einbau des Tantals in das Wolframgitter vergrößert werden, könnte man hierin, soweit man aus diesen beiden Beispielen einen Schluß ziehen darf, eine systematische Abweichung erblicken.

VI. Thermische Eigenschaften.

Die Veränderungen der thermischen Eigenschaften durch Kaltbearbeitung sind mangels eines technischen Interesses nicht so genau untersucht worden wie die Veränderungen der mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Immerhin geht aus den vorliegenden Beispielen hervor, daß auch die thermischen Eigenschaften durch Kaltbearbeitung wie auch durch eine Mischkristallbildung beeinflußt werden.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient eines bearbeiteten Metalles ist im allgemeinen höher als der eines nicht bearbeiteten oder ausgeglühten Metalles. Nach Smithells (34) beträgt der Unterschied bei Wolfram zwischen Zimmertemperatur und 500° C 1,5 Proz. (*Cm* vom bearbeiteten Metall $4{,}98 \cdot 10^{-6}$, vom ausgeglühten Metall $4{,}45 \cdot 10^{-6}$).

Die thermische Ausdehnung von Mischkristallen errechnet sich nach Tammann (53) im allgemeinen nach der Mischungsregel, sofern keine inneren Spannungen auftreten. Der Einfluß der letzteren ist aber nur gering und überschreitet kaum die Fehlergrenzen. Daß aber auch in manchen Fällen durch Mischkristallbildung der Wärmeausdehnungskoeffizient sehr stark ansteigen kann, zeigt der Vergleich des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zirkonoxyd mit Nernstmasse. Nernstmasse ist nach K. Becker (59) ein Mischkristall von Zirkonoxyd mit 15 Proz. Yttriumoxyd. Durch den Einbau des Yttriumoxyds in das Gitter des Zirkonoxyds steigt der

lineare Wärmeausdehnungskoeffizient von $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ auf $10{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Die spezifische Wärme wird durch Kaltbearbeitung nur sehr wenig beeinflußt. Nach Geiss und van Liempt (35) beträgt der theoretisch berechnete Unterschied in den spezifischen Wärmen zwischen einem stark bearbeiteten und ausgeglühten Wolfram 0,0000019 cal/g. Dieser Wert liegt innerhalb des Meßfehlers. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die spezifische Wärme ist wesentlich größer (74).

Die spezifische Wärme von Mischkristallen läßt sich nach Tammann (53) angenähert nach der Mischungsregel errechnen.

Auch sollte der Energieinhalt von bearbeitetem und nicht bearbeitetem Wolfram nach H. Alterthum (62) verschieden sein, wenngleich die Unterschiede nach F. Koref und H. Wolff (63) innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Die Wärmeleitfähigkeit von Wolfram dürfte sich durch die Kaltbearbeitung in dem gleichen Sinne ändern wie die elektrische Leitfähigkeit. Daß eine Mischkristallbildung einen großen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit des Wolframs besitzt, geht aus den Messungen von Grüneisen und Goens (36) bei tiefen Temperaturen hervor, die an einem reinen Wolframeinkristall eine Wärmeleitfähigkeit von 2,32 Watt/cm/Grad bei -190^0 C finden, während ein zusatzhaltiger Einkristall bei der gleichen Temperatur eine Wärmeleitfähigkeit von 1,83 Watt/cm/Grad aufwies. Bei noch tieferen Temperaturen ist der Unterschied noch wesentlich größer. So beträgt bei -252^0 C die Wärmeleitfähigkeit von reinem Wolfram 34,3 Watt/cm/Grad, während sie bei unreinem Wolfram nur 1,80 Watt/cm/ Grad beträgt.

Nach den Messungen von Grüneisen und Goens scheinen die Verunreinigungen eines Metalles wenigstens bei tiefen Temperaturen einen wesentlich stärkeren Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit auszuüben als eine Kaltbearbeitung.

Auf die Thermokraft übt eine Kaltbearbeitung und Mischkristallbildung einen Einfluß in der Richtung aus, daß in beiden Fällen die Thermokraft vergrößert wird. So beträgt nach Bridgman (37) die Thermokraft eines Elementes, welches aus einem reinen Wolframdraht und einem unter allseitigen Druck stehenden Wolframdraht besteht, bei 100^0 C und einem Druck von 4000 Atm. $4{,}99 \cdot 10^{-8}$ Volt, bei 8000 Atm. $10{,}12 \cdot 10^{-6}$ Volt und bei 12 000 Atm. $15{,}14 \cdot 10^{-6}$ Volt. Die Thermokraft einer Wolfram-Molybdänlegierung mit 25 Proz. Molybdän gegen reines Wolfram zeigt nach Messungen von Pirani und Frhr. von Wangenheim (39) bei 600^0 C ein Maximum mit 10^{-3} Volt und einen Umkehrpunkt bei 1200^0 C, während die Thermokraft eines Elementes von Wolfram gegen Molybdän bei 540^0 C ein Maximum mit $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ Volt besitzt und eine Umkehrung bei 1300^0 C aufweist (39) (75).

VII. Optische und magnetische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften erfahren durch Kaltbearbeitung sehr starke Veränderungen. So ist bereits frühzeitig von Reusch (40) beobachtet worden, daß bei der Kaltverformung von Steinsalzkristallen eine Änderung der Doppelbrechung eintritt, eine Erscheinung, die schon von dem genannten Verfasser mit dem Hinweis dokumentiert wird, daß bei der Kaltverformung eine Änderung im Atom selbst stattfindet. Auch das Reflexionsvermögen ändert sich durch Kaltbearbeitung, ebenso wie die Farbe sehr stark; so ist z. B. eine sehr starke Farbänderung bei der Kaltbearbeitung von Silber-Gold- und auch Kupfer-Silber-Goldlegierungen festgestellt worden (41). Da die Farbe ebenso wie das Reflexionsvermögen in einem Zusammenhang mit den äußeren Elektronen steht (42), werden also auch diese durch Kaltbearbeitung stark verändert. An Wolfram selbst liegen keinerlei Messungen vor. Während die optischen Eigenschaften durch Kaltverformung, wie an den obigen Beispielen gezeigt wurde, also recht stark geändert werden, übt Mischkristallbildung nur einen geringen Einfluß auf das optische Verhalten aus.

Auch die magnetischen Eigenschaften erleiden durch Kaltbearbeitung deutlich Veränderungen. So treten, wie von Kirsch (66) untersucht wurde, beim Zerreißen eines Eisenstabes merkliche Änderungen im magnetischen Verhalten dieses Stoffes auf. Von Goerens (67) sind die Veränderungen des Magnetismus von Flußeisen beim Ziehen und der Einfluß eines Glühens auf das so verformte Flußeisen bestimmt worden. Durch Kaltverformung nehmen die Hysteresis sowie die Koerzitivkraft zu, die Maximalpermeabilität ab. Höherer Kohlenstoffgehalt des Eisens verringert nach Goerens den Einfluß der Kaltverformung erheblich. Nickel und Kobalt verhalten sich nach Maurer (68) gegenüber Kaltverformung und Ausglühen ähnlich wie Eisen. Ferner werden auch durch Kaltverformung nach Weyer (69) magnetische Umwandlungen beeinflußt (43).

Der Einfluß einer Mischkristallbildung auf die magnetischen Eigenschaften kann sich nach ganz verschiedenen Richtungen auswirken. Ein Wolframzusatz zu Eisen erniedrigt zwar die Resonanz, erhöht aber dafür die Koerzitivkraft erheblich (61). Andererseits verliert Nickel durch Zusatz von Wolfram seinen Magnetismus, und ein Mischkristall von der Zusammensetzung 73 Atomprozent Nickel und 17 Atomprozent Wolfram ist unmagnetisch (51). Daß andererseits

vollkommen unmagnetische Metalle, wie Kupfer, Mangan, Aluminium, durch Mischkristallbildung erheblich magnetische Legierungen bilden können, zeigen die Heusler'schen Legierungen, welche als vielkristallines Gefüge von L. Harang (70) und als Einkristalle von H. Potter (71) untersucht wurden.

VIII. Chemische Eigenschaften.

Wie weit ein Ausglühen eines kaltgezogenen Wolframdrahtes einen Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit besitzt, soll in Fig. 15 gezeigt

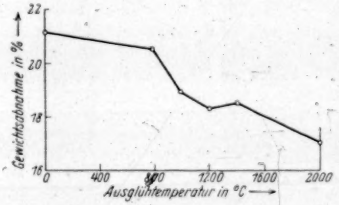


Fig. 15.

werden. Es ist hier die Gewichtsabnahme eines Wolframdrahtes beim Lösen in einer alkalischen Ferrizyankaliumlösung als Funktion der Ausglühtemperatur des Drahtes aufgetragen. Es geht daraus hervor, daß die Lösungsgeschwindigkeit mit zunehmender Kaltbearbeitung steigt. Für gute Konstanz der Temperatur und gute Rührung bei der Lösung muß dabei Sorge getragen werden.

Jedoch ist die am Wolfram gemachte Beobachtung der erhöhten Lösungsgeschwindigkeit kaltverformter Stoffe gegenüber geglühten keineswegs eine allgemeine Regel. Wenigstens lassen die spärlichen diesbezüglichen Versuche keine Gemeinsamkeit im Verhalten verschiedener Stoffe erkennen. Während einige Metalle, wie Kupfer, Blei und Zinn, im kaltverformten Zustande langsamer gelöst werden als im geglühten, findet man bei kohlenstoffhaltigem Eisen eine höhere Lösungsgeschwindigkeit bei Erhöhung des Reckgrades (43), ähnlich wie beim Wolfram.

Wird ein geglühtes und ein kaltverformtes Probestück des gleichen Stoffes in die Lösung eines seiner Salze gestellt, so ladet sich die harte Probe gegenüber der weichen in der Regel negativ auf, da sie mehr Ionen in den Elektrolyten sendet als die geglühte (44). Wir haben an Elementen mit kaltverformten und geglühten Zink- bzw. Kupferblechen (Elektrolyt: Zink- bzw. Kupfersulfat) das Spannungsgefälle auf folgende Weise bestimmt.

Ein kalt durch Hämmern stark verformtes Kupferblech wurde in einem Elektrolyten aus Kupfersulfat einem ausgeglühten Blech der gleichen Stärke und derselben Oberfläche gegenübergestellt. Die Bleche waren mit einer großen Anzahl von Löchern versehen, also siebartig ausgebildet. Für absolute Luftfreiheit wurde dadurch Sorge getragen, daß der Elektrolyt durch Auskochen im Vakuum luftfrei gemacht und mit einer Paraffinschicht überzogen wurde. Der Elektrolyt enthielt als Bodensatz eine geringe Menge Kupferpulver. Bestimmt wurden die Gewichtszunahmen bzw. -abnahmen der beiden Bleche nach z. B. 50 oder 100 Stunden. Dabei ergab sich, daß das geglühte Blech an Gewicht zugenommen, das bearbeitete Blech dagegen um etwa denselben Betrag abgenommen hatte. (Absolute Reinheit der Blechoberflächen ist Vorbedingung.) Aus den Gewichtsveränderungen errechnet sich für Kupfer ein Spannungsgefälle zwischen geglühtem und kalt verformtem Blech von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Volt, von Zink zu $4 \cdot 10^{-6}$ Volt.

Über die Beeinflussung der chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von Mischkristallen liegen u. a. von Tammann (54) sehr eingehende Versuche vor. Die beiden Bestandteile eines binären Mischkristalles werden in der Regel durch ein Lösungsmittel je nach ihrer Natur verschieden angegriffen. Ist aber ein Stoff der Mischkristallreihe wesentlich edler als der andere, so ändert sich bei einem bestimmten Gehalt an Atomen des einen Stoffes das Verhalten der Legierungen gegenüber dem Lösungsmittel sprunghaft. Bis zu dieser Einwirkungsgrenze (Resistenzgrenze), die je nach der Natur des Lösungsmittels bei einem ein- oder vielfachen von 12,5 Atomprozenten des unedleren Stoffes liegt, erstreckt sich eine Schutzwirkung des edleren. (Tammannsches $\frac{n}{8}$ Molgesetz.)

Durch Kaltbearbeitung wird die im geglühten Zustande meist scharf ausgeprägte Einwirkungsgrenze verwischt und nach dem edleren Stoff hin verschoben, wie an Kupfer-Gold- und Kupfer-Silber-Goldlegierungen festgestellt wurde.

Die Änderung der chemischen und elektrochemischen Eigenschaften bei Mischkristallbildung ist mit der Änderung der chemischen Eigenschaften eines Metalls durch Kaltbearbeitung nicht direkt vergleichbar, da die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von Mischkristallen weitgehend davon abhängig sind, wie weit die normale statistische Atomverteilung in eine symmetrische Atomverteilung, und sei es eventuell nur an der Oberfläche, übergangen ist.

IX. Schlußbetrachtung.

Aus den im Vorangehenden, an Hand experimentellen Materials durchgeführten Betrachtungen geht hervor, daß Kaltbearbeitung und Mischkristallbildung in den meisten Fällen eine

gleichsinnige Änderung in den physikalischen Eigenschaften hervorrufen. Eine Ausnahme in diesem Parallelismus findet man anscheinend in der Wirkung dieser beiden Erscheinungsformen auf die Rekristallisationstemperatur. Diese wird bekanntlich durch Kaltverformung erniedrigt, während sie durch Mischkristallbildung erhöht wird.

Ein weiterer Unterschied einer durch Mischkristallbildung und Kaltbearbeitung bedingten Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften ist noch darin zu sehen, daß die Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung von der dabei erzeugten Orientierung der Kristallite abhängen können, nämlich dann, wenn bei anisotropen Metallen eine Ungleichheit der Kristallachsen vorliegt. Bei der Mischkristallbildung tritt natürlich keine Orientierung der Kristallite auf.

Die Änderung der physikalischen Eigenschaften durch Kaltverformung und Mischkristallbildung ließ sich zum Teil auf eine Raumgitterstörung, zum Teil auch durch eine Atomdeformation oder durch beides zusammen erklären.

Durch die Raumgitterstörungen werden in erster Linie die Festigkeits- oder andere Eigenschaften, die mit diesen im Zusammenhang stehen, verändert, während durch die Atomdeformation vor allem die elektrischen Eigenschaften und naturgemäß auch die thermischen und optischen Eigenschaften u. a. m. beeinflußt werden. Zwischen der Raumgitterstörung bei Kaltbearbeitung und Mischkristallbildung ist insofern ein Unterschied festzustellen, als diese in einem bestimmten Kristallbereich in beiden Fällen verschieden vor sich geht. Bei der Kaltbearbeitung sind nämlich in einem bestimmten Gitterbereich sämtliche Atomabstände, die um einen Normalwert von höchstens 1 Proz. schwanken, vorhanden, während bei der Mischkristallbildung nur ein einziger Atomabstand in einem größeren Gitterbereich auftritt. Die mögliche maximale Gitterstörung kann im Falle der Mischkristallbildung wesentlich größer sein als bei der Kaltverformung. Die Raumgitterstörung wird bei der Mischkristallbildung durch eine Deformation bedingt, welche durch den Einbau des Fremdbestandteiles entsteht, während bei der Kaltverformung Bearbeitungsspannungen auf das Gitter deformierend einwirken. Durch die letzteren wird die Festigkeit stärker erhöht, als der Raumgitterstörung entspricht.

Die Vergütungstemperatur wird durch Mischkristallbildung anscheinend proportional der durch den Einbau des Fremdbestandteils bedingten Raumgitterstörung erhöht; in wie weit die Stärke der Kaltverformung einen Einfluß auf die Vergütungstemperatur ausübt, ist noch nicht näher untersucht. Ein erheblicher Einfluß scheint aber nicht vorzuliegen.

Der röntgenographisch nachweisbare Rückgang der Raumgitterstörung tritt nur bei Kaltverformung, nicht aber bei Mischkristallbildung auf, da sich die Raumgitterstörung durch Mischkristallbildung durch äußere Temperatureinflüsse nicht rückgängig machen läßt. Die festigkeitserhöhende Wirkung einer Mischkristallbildung bleibt also auch nach Temperung im Gegensatz zu kaltverformten Metallen, erhalten. Während eine einseitig elastische Deformation fast keinen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften ausübt, werden diese durch Mischkristallbildung und Kaltbearbeitung stark verändert. Die Wirkung der Mischkristallbildung auf die elektrischen Eigenschaften läßt sich durch Temperaturbehandlungen, im Gegensatz zu den Wirkungen der Kaltverformung, nicht beseitigen. Die durch Mischkristallbildung bedingte Störung bleibt also stets erhalten. Sowohl für Mischkristalle als auch für kaltbearbeitete Stoffe und schließlich auch für kaltbearbeitete Mischkristalle gilt das Matthiessensche Gesetz, das besagt, daß das Produkt aus dem spezifischen elektrischen Widerstand und seinem Temperaturkoeffizienten eine Konstante ist. Durch Kaltbearbeitung erleidet der spezifische elektrische Widerstand Veränderungen, die wesentlich größer sind als jene, die bei Mischkristallbildung mit gleicher Gitterstörung auftreten können. Die Beeinflussung des elektrischen Widerstandes ist also in beiden Fällen zweifellos eine verschiedene. Die Änderung des elektrischen Widerstandes kann ebenso, wie die Veränderung einiger anderer physikalischer Eigenschaften, nur durch eine Atombeeinflussung erklärt werden. Es läßt sich aus der Tatsache, daß der spezifische elektrische Widerstand bei Einbau kleiner Mengen eines fremden Bestandteiles, der zu Mischkristallbildung führt, annähernd proportional der Raumgitterstörung ist (vgl. Fig. 16), keineswegs das Gegenteil beweisen. Man kann nämlich an die Kurve, die die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vor der Zusammensetzung des Mischkristalles angibt, stets eine Tangente legen, die bei geringen Zusatzmengen nicht merklich von dem Kurvenverlauf abweicht. Durch Tempern verändert sich der elektrische Widerstand bereits bei Temperaturen, bei denen eine mechanische Entfestigung noch nicht auftritt, bei denen aber die elastischen Bearbeitungsspannungen, die also ihrerseits eine Atombeeinflussung hervorrufen müssen, verschwinden. Der elektrische Widerstand ändert sich aber auch noch bei Temperaturen, die oberhalb der Vergütungstemperatur liegen und bei denen die Raumgitterstörungen bereits weitgehend beseitigt sind.

Die Wirkung von Mischkristallbildung und Kaltbearbeitung auf die Eigenschaften, deren Veränderung auf eine Atombeeinflussung zurückgeführt werden muß, äußert sich, wie wir zusammenfassend feststellen wollen, recht verschiedenartig. Der elektrische Widerstand wird durch Kaltbearbeitung sehr stark, durch Mischkristallbildung weniger stark beeinflußt. Ebenso

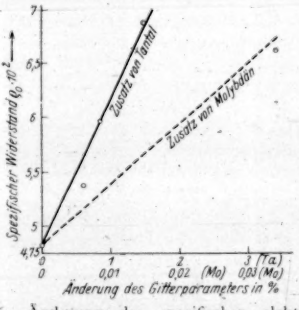


Fig. 16. Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands von Mischkristalldrähten mit der Änderung des Gitterparameters.

finden wir eine starke Wirkung der Kaltverformung auf die optischen Eigenschaften, während Mischkristallbildung zu keiner erheblichen Änderung führt. Die Lösungsgeschwindigkeit wird dagegen durch Kaltbearbeitung fast nicht, durch Mischkristallbildung sehr stark beeinflußt. Auch in anderen Eigenschaften lassen sich erhebliche Unterschiede quantitativer Natur in der Wirkung dieser Faktoren aufzeigen (45).

Literatur.

1) I. A. M. van Liempt, Rec. trav. chim. **45**, 508 u. 203, 1926.
2) G. Masing u. M. Polanyi, Erg. ex. Naturw. **2**, 177, 1923; vgl. auch Zeitschr. f. Met. **16**, 104, 1924.
3) F. Credner, Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 457, 1913.
4) W. Geiss u. I. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. Met. **18**, 216, 1926.
5) A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925.
6) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **42**, 226, 1927.
7) F. Koref, Zeitschr. f. Met. **17**, 213, 1925; vgl. auch: Zunahme der Festigkeit bei Bearbeitung von Pintsch E.-K.-Drähten, M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 363, 1922.
8) C. Agte u. K. Becker, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 107, 1930.
9) Frhr. v. Göler u. Sachs, Zeitschr. f. Met. **19**, 410, 1927.
10) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **42**, 222, 1928. Kirchner, Ann. f. Phys. [4] **69**, 39, 1922.
11) Vegard, Zeitschr. f. Phys. **5**, 17, 1921.
12) K. Becker, Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel in der chem. Forschung. Braunschweig 1924, S. 77 und K. Becker, Röntgenogr. Werkstoffprüfung. Braunschweig 1929, S. 53.
13) G. Sachs u. Weerts, Zeitschr. f. Phys. **60**, 481, 1930 u. W. Burgers, M. Basart, Zeitschr. f. Krist. **75**, 155, 1930.
14) Ewald u. Scherrer bei G. Sachs, Mech. Technologie der Metalle. Leipzig 1925. S. 249.
15) W. Geiss u. I. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **128**, 355, 1923.
16) A. E. van Arkel, Physica **4**, 134, 1924 u. **6**, 178, 1926.
17) W. Hull, Phys. Rev. **17**, 571, 1921.
19) Jeffries, Am. Inst. Min. Met. Eng. **138**, 1037, 1918 u. **146**, 575, 1919; außerdem u. a. Goucher, Phil. Mag. **7**, 289, 1926 sowie Fink, Trans. Am. Electrochem. Soc. **17**, 209, 1910; **22**, 299, 1912.
20) Sieg, Proc. Iowa Akad. Sci. **24**, 207, 1917.
21) Schriever, Phys. Rev. **20**, 96, 1922 u. **23**, 255, 1924.
22) W. Geiss, Physica **3**, 322, 1923; Ann. d. Phys. **77**, 105, 1925.
23) Heyn u. Bauer, Stahl u. Eisen **51**, 760, 1911; (vgl. auch E. Heyn, Met. Erz **15**, 411, 1918 u. Z. V. D. I. **62**, 499, 1918).
24) Vgl. auch G. Sachs, Zeitschr. V. D. I. **17**, 1511, 1927.
25) Über Beseitigung der inneren Spannungen durch Tempern; vgl. M. Polanyi, G. Sachs, Zeitschr. f. Metallk. **17**, 227, 1925 u. G. Masing u. C. Haase, ebenda **16**, 237, 1924.
26) H. Wolff, Diss. Danzig 1923, ferner I. W. Avery, I. Smithells, Proc. phys. Soc., London **39**, 85, 1926; Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Dichte s. I. Smithells, Tungsten, London 1926.
27) Schriever, Proc. Iowa Acad. Sci. **24**, 235, 1917.
28) W. Geiss u. I. A. M. van Liempt, Ann. d. Phys. **77**, 105, 1925.
29) Fink, Trans. Am. Chem. Soc. **22**, 499, 1922.
30) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **130**, 87, 1923; sowie G. Tammann u. M. Straumanis, ebenda **119**, 365, 1928.
31) A. E. van Arkel, G. Burgers, Zeitschr. f. Phys. **48**, 690, 1928.
32) W. Matthiessen u. C. Vogt, Pogg. Ann. **47**, 122, 1869.
33) W. Geiss u. I. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **143**, 259, 1925; Zeitschr. f. Phys. **41**, 867, 1927.
34) I. Smithells, Tungsten, London 1926.
35) W. Geiss u. I. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **171**, 317, 1928.
36) E. Grüneisen u. E. Goens, Zeitschr. f. Phys. **44**, 615, 1927.
37) Bridgman, Proc. Am. Acad. Sic. **53**, 269, 1928.
38) Northrup, Met. Chem. Eng. Journ. 1913, Fink, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 2462, 1912.
39) Pirani u. Frhr. v. Wangenheim, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 358, 1925.
40) Reusch, Pogg. Ann. **132**, 441, 1867.
41) Vgl. G. Sachs, Mech. Technologie d. Metalle. Leipzig 1925, S. 184.
42) A. Eucken, Zeitschr. f. Metallk. **18**, 182, 1926.
43) Heyn u. Bauer, Mitt. K. Mat. Prüf. Amt **27**, 57, 1909 u. Goerens, Ferrum **10**, 226 u. 260 1912—13.

44) Spring, Bull. Ac. R. Belg. **41**, 1066, 1003 u. L. Thomassen, Zeitschr. f. Metallk. **15**, 306, 1923.
45) Ferner werden durch Kaltverformung Umwandlungen im Duralumin (K. L. Meissner, Zeitschr. f. Metallk. **17**, 79, 1925; sowie L. Guillet, Rev. d. Met. **23**, 48, 1926) beeinflußt.
46) F. Sauerwald, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 79, 1923.
47) H. W. Fraenkel, Die Verfestigung der Metalle durch mech. Beanspruchung, Leipzig 1921, sowie P. Ludwik, Zeitschr. V. D. I. **65**, 142, 1919.
48) R. Gross, Zeitschr. f. Metallk. **16**, 18, 1924.
49) E. Lax, Diss. Berlin 1919.
50) Geiss u. van Liempt, Zeitschr. f. Metallk. **18**, 213, 1926.
51) K. Becker u. F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **16**, 165, 1923.
52) K. Becker, Maschinenbau **9**, 193, 1930.
53) Tammann, Lehrb. d. Metallographie, Leipzig 1921.
54) Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **107**, 1, 1919.
55) K. Becker, Zeitschr. f. Metallk. **15**, 303, 1923.
56) C. H. Johannson u. I. O. Linde, Ann. Phys. [4] **78**, 439, 1925; **82**, 449, 1927.
57) Bezüglich des Unterschiedes zwischen einem Mischkristall und einer Verbindung vom strukturellen Standpunkt, vgl. R. Gross u. N. Gross, Jahrb. f. Min. **48**, 113, 1923.
58) F. Skaupy, Monatshefte f. Chemie **53**, 73, 1930.
59) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **40**, 37, 1926; Naturwissenschaften **14**, 1926.
60) Die in dem in der Glühlampenindustrie verwendeten sehr reinem Wolfram sich noch vorfindenden Verunreinigungen (vgl. C. Agte, H. Becker-Rose, G. Heyne, Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 1121, 1925) haben keinen Einfluß mehr auf die physikalischen Eigenschaften der daraus hergestellten Wolframdrähte, obgleich sehr geringe Verunreinigungen im Sinne von Gürtler (Die Metallographie, Berlin, 1912) als mischkristallbildende Fremdbestandteile angesehen werden können.
61) H. Alterthum, Das Wolfram, Braunschweig 1925, Zeitschr. f. angew. Chem. **42**, 275, 398, 1929.
62) H. Alterthum, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 347, 1922.
63) F. Koref u. H. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 477, 1922; H. Alterthum, dieselbe Zeitschr. **28**, 478, 1922.
64) I. Smithells, Tungsten, London 1926.
65) P. Rosbaud u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **32**, 197, 1925.
66) B. Kirsch, Mitt. K. Techn. Versuchsanstalt **5**, 69, 1887; **6**, 37, 1888; **7**, 9, 1889.
67) P. Goerens, Ferrum **10**, 65, 1912.
68) E. Maurer, Kruppsche Monatshefte **4**, 165, 1923.
69) F. Wever, Stahl und Eisen **44**, 1081, 1924.
70) L. Harang, Zeitschr. f. Kristallogr. **65**, 261, 1927.
71) H. Potter, Proc. physical Soc. London **41**, 135, 1929.
72) Über die Dichteänderung von Legierungen bei der Kaltverformung vgl. M. Masima und G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **54**, 666, 1929.
73) Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von kaltverformtem Messing durch innere Spannungen vgl. M. Masima und G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **51**, 321, 1928.
74) Über Unterschiede in der spezifischen Wärme von gezogenen Nickel und von ausgeglühten Nickel bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs vgl. A. Eucken, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **188**, 152, 1930. Sie betragen bis 3 Proz.
75) E. Blumenthal, Diss. Greifswald 1929.

(Eingegangen 23. November 1930.)

Ergänzung zu R. Kollath: Übersicht über den Stand der Wirkungsquerschnitt-Forschung.

(Zusammenfassender Bericht Physik. Zeitschr. **31**, 985—1005, 1930, Nr. 22.)

Bei der Besprechung der indirekten Methoden zur Messung des Wirkungsquerschnitts ist mir leider die Literatur über eine „Optische Bestimmung des Wirkungsquerschnitts von *He*-Atomen gegenüber Elektronen“[1]) entgangen, die von L. S. Ornstein und seinen Mitarbeitern W. Elenbaas und A. M. van Dommelen entwickelt worden ist. Der Grundgedanke ist folgender: ein Elektronenstrahl bestimmter Geschwindigkeit durchläuft einen feldfreien Gasraum und regt auf seinem Wege die Gasmoleküle zum Leuchten an; die Intensität dieses Anregungsleuchtens wird an verschiedenen Stellen des Strahlweges gemessen. Aus dem Intensitätsabfall des Anregungsleuchtens längs des Strahlweges wird ein Abfall der Stromdichte errechnet, aus dem dann bei Kenntnis des Gasdrucks und der durchlaufenen Wegstrecke in üblicher Weise der Wirkungsquerschnitt des betreffenden Gases bestimmt werden kann. Gemessen wurden je ein Punkt bei 30 Volt Elektronengeschwindigkeit in *He* und *Hg* und ein Punkt bei 20 Volt in *He*. Die sich ergebenden Wirkungsquerschnitts-Werte stimmen (nach Verbesserung der Methodik in einer zweiten Arbeit[2]) mit den direkt gemessenen Werten gut überein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Druckfehler meines Berichtes berichtigen: In der Kurventafel auf S. 1002, Fig. 1, muß der Ordinatenmaßstab nicht: 0,20,40 cm^2/cm^3, sondern: 0,10,20 cm^2/cm^3 heißen, entsprechend den Figg. 14, 15 auf Seite 996.

1) L. S. Ornstein und W. Elenbaas, Zeitschr. f. Physik **59**, 306—312, 1930 und L. S. Ornstein und W. Elenbaas, Proc. Akad. Amst. **32**, 1345, 1929, Nr. 10.
2) L. S. Ornstein und A. M. van Dommelen, Proc. Akad. Amst. **33**, 1930, Nr. 7.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein vereinfachtes Duantenelektrometer[1] und seine Benutzung zu Wechselspannungsmessungen.

Von K. Engel und W. S. Pforte.

1. Beschreibung des Instrumentes.

Um die durch das Duantenelektrometer-Prinzip[2] erreichbare hohe Ladungsempfindlichkeit voll ausnutzen zu können, ist zur Beseitigung von störenden Ionisationswirkungen eine Evakuierung des Instrumentes erforderlich. Zwischen dem üblichen Meßbereich des einfachen Quadrantenelektrometers und dieser hohen Empfindlichkeit liegt aber ein Gebiet, für das ein Instrument ausreichend ist, das nicht luftleer ist, auch keinen Spezialschutz gegen Temperaturungleichheiten besitzt und deswegen erheblich leichter und bequemer im Aufbau gehalten sein kann. Ohne verstellbaren Quadranten, wie ihn das Compton-Elektrometer besitzt, läßt das Duantenelektrometer bei voller Symmetrie die Erreichung sehr hoher Empfindlichkeiten zu.

Auch bei dieser vereinfachten Instrumentform[3], deren Konstruktion im wesentlichen von Herrn Professor G. Hoffmann angegeben wurde, ist die Duantendose, in der das Flügelsystem schwingt, nach unten geschlossen (aufsteigende Luft kann also nicht auf die Lage des Flügels einwirken, wie es beim Quadrantenelektrometer der üblichen Form der Fall sein kann). Die Dimensionen des eigentlichen Meßsystems sind größer gehalten, als bei dem ursprünglichen Instrument. Die Justierung wird dadurch wesentlich erleichtert. Bei der Systemform ist die direkte Vereinigung von Flügel und Spiegel dicht beieinander beibehalten. Man kann je nach Wunsch kleine Systeme mit dünnem Aufhängedraht oder schwerere mit entsprechend stärkerer Suspension verwenden; es muß nur das ganze System in allen Teilen leitend unter sich und mit dem Aufhängedraht verbunden sein. Bei dem Kopfteil ist die Einrichtung für Verstellbarkeit des Systems nach Azimut und Höhe von dem früher beschriebenem Vakuuminstrument im wesentlichen übernommen. Es fehlt dagegen die Stopfbüchse, die eine erhebliche Komplikation darstellt.

Eine Außenansicht des Instrumentes gibt Fig. 1, eine Innenansicht Fig. 2. Die Grundplatte ist auf einem Dreifuß mit Konus drehbar. Die unteren Hälften der Duantenschachteln sind auf einer Hartgummiplatte fest aufgeschraubt.

Fig. 1. Außenansicht des Elektrometers.

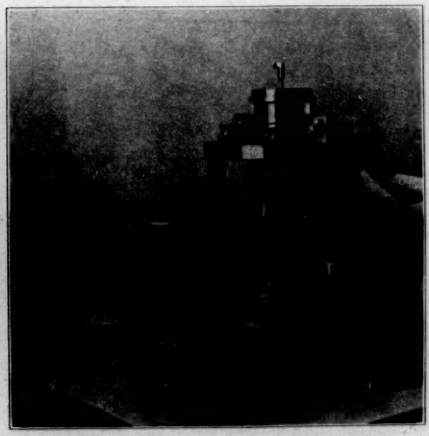


Fig. 2. Innerer Aufbau des Elektrometers.

1) Vgl. G. Hoffmann und W. S. Pforte, Über eine vereinfachte Form des Duantenelektrometers Physik. Zeitschr. **31**, 822, 1930.
2) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **13**, 480 (1029) 1912; **25**, 6, 1924; Ann. d. Phys. **42**, 1196, 1913; **52**, 665, 1917; K. Engel, Ann. d. Phys. **4**, 575, 1930.
3) Die Herstellung wird die Firma E. Leybolds Nachf., Köln-Bayental, übernehmen.

Die oberen Hälften können zum Einsetzen des Systems auseinander gedreht werden. Der Kopfteil des Instrumentes wird durch drei Ständer getragen; der Mantel ist in drei Teile zerschnitten, so daß er abgenommen werden kann, ohne daß ein oben an das Instrument anschließender weiterer experimenteller Aufbau gestört wird.

Auf den Instrumentkopf kann ein Influenzierungsring zum Eichen auf Ladungen und ein elektromagnetischer Erdschalter aufgesetzt werden.

II. Gleichspannungsmessungen.

Die im allgemeinen gebrauchte Empfindlichkeit des normalen Quadrantenelektrometers entspricht etwa 0,5 mV/mm für Spannung und 0,05 Vcm/mm für Ladung. Bei dem neuen Instrument sollte die Ladungsempfindlichkeit um mindestens eine Zehnerpotenz größer werden, ohne die Justierungsschwierigkeiten zu erhöhen.

Es wurden an drei verschiedenen Systemen Messungen vorgenommen: an einer mit Platin bestäubten Glimmernadel (G) und an zwei Silbernadeln (S) und (S^*). Die Nadeln haben Sektorenform; ihre Maße waren $r = 20$ mm, $\varphi = 48^0$, bei (S^*) 10 mm und 30^0. Die Dicke betrug bei Glimmer 0,03 mm, bei Silber 0,01 mm. Das System wiegt etwa 15 mgr. Der Aufhängefaden

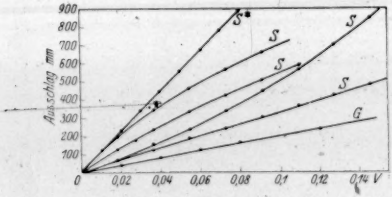


Fig. 3. Spannungseichkurven.

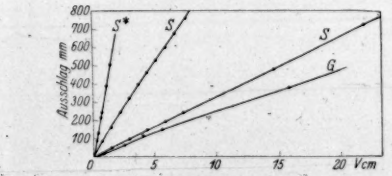


Fig. 4. Ladungseichkurven. (Abstand Spiegel-Skala bei S und S^* 2,25 m, bei G 1,55 m.)

war in allen Fällen Wollastondraht mit einem Durchmesser von 6 μ. Trotz dieses relativ dicken Fadens ist es leicht möglich, das Instrument auf sehr hohe Empfindlichkeiten zu bringen. Es wurde absichtlich ein großer Winkel φ gewählt, um nicht so schnell an die Labilisierung[1]) heranzukommen. An der Spitze des Systems befindet sich ein Gegengewicht, der Spiegel hat eine Größe von etwa 4 ... 8 mm². Als Material für die Nadeln lassen sich auch andere Metalle verwenden. Die Duanten liegen an fester Hilfsspannung von etwa 20 ... 60 V; die zu messende Spannung zwischen Körper und Nadel. Eine Reihe von Eichkurven, die mit diesen Systemen aufgenommen wurden, geben die Fig. 3 und 4. Man erkennt, daß im allgemeinen selbst bei großer Empfindlichkeit die Skalen weitgehend homogen sind. Praktisch brauchbare Empfindlichkeiten wurden hergestellt bis etwa 0,15 mV und 0,005 Vcm für 1 mm Ausschlag bei 1 m Abstand der Skala vom Spiegel; eine weitere Vergrößerung der Ladungsempfindlichkeit hat bei nicht evakuierten Instrumenten wenig Wert wegen der Eigenaktivität des Instrumentes; denn die Ionisation eines α-Teilchens ruft schon einen Ausschlag von einigen Millimetern hervor. Die halbe Schwingungsdauer des Systems ist bei (G) und (S) etwa 10 sec, bei (S^*) 4 sec. Die Konstanz des Nullpunktes ist gut.

III. Wechselspannungsmessungen.

Bei Anwendung der idiostatischen Schaltung ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit des Ausschlages von der zu messenden Spannung. Diese Methode ist also für kleine Spannungen praktisch ungeeignet.

Durch eine besondere Schaltung (vgl. Fig. 5) gelang es, eine große Empfindlichkeit mit linearer Abhängigkeit zu erreichen. Die Anordnung ist zunächst für niedere Frequenzen ex-

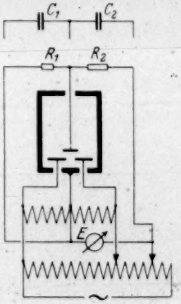


Fig. 5. Schaltung für Wechselspannungsmessungen.

perimentell untersucht, denn in diesem Falle sind die Spannungen an den verschiedenen Instrumententeilen nicht nur synchron, sondern auch

1) K. Engel, l. c.

gleichphasig. Die Duanten erhalten von einem Spannungsteiler eine passende Wechselspannung; die Mitte ist an Körper gelegt; die zu messende Spannung wird derselben Spannungsquelle entnommen, ist also synchron und gleichphasig. Die Anordnung hat eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit der bekannten Wattmeterschaltung für Elektrometer. Die Spannungsempfindlichkeit, die man so erhält, ist von derselben Größe wie bei Gleichspannungsmessungen, und die Möglichkeit der Labilisierung ist bei den Wechselspannungen ebenfalls gegeben. Unter Zugrundelegung der Bezeichnungsweise der früheren Arbeiten (vgl. Literaturangabe) gilt für den Ausschlagwinkel φ die Gleichung:

$$\varphi = \frac{2\,D\,a\,V}{R_0 - \frac{1}{2}\,b\,V^2}\,v\,. \qquad (1)$$

Es sei beispielsweise R_1 ein kleiner Widerstand, R_2 ein unbekannter großer Widerstand in der Schaltung der Fig. 5; der zu messende Spannungsabfall v über R_1 dient zur Bestimmung von R_2. Bei einfach periodischer Wechselspannung ist für v und V zu setzen:

$$v = v_m \cdot \sin \omega t$$
$$V = V_m \cdot \sin \omega t\,.$$

Wegen des Synchronismus von v und V kann für den Momentanausschlag φ_{mom} Formel (1) verwendet werden. Den mittleren Ausschlag $\bar{\varphi}$, auf den sich das Instrument einstellt, erhalten wir durch den Ansatz:

$$T \cdot \bar{\varphi} = \int_0^T \varphi_{\text{mom}}\,dt\,. \qquad (2)$$

Die Auswertung von (2) zeigt, daß $\bar{\varphi}$ genau wie φ_{mom} für $V_m^2 \to \frac{2R_0}{b}$ gegen unendlich geht; allerdings nicht von der ersten Ordnung, wie im Falle der Gleichspannungsmessung, sondern nur von der Ordnung

$$\left(V_m^2 - \frac{2R_0}{b}\right)^{1/2}.$$

Ferner ist ersichtlich, daß für die Labilisierung die gleiche numerische Beziehung auftritt, wenn man nicht die effektive, sondern die Scheitelspannung einsetzt. Der unbekannte Widerstand R_2 ergibt sich dann aus der Gleichung

$$\frac{v}{R_1} = \frac{E}{R_1 + R_2}\,,$$

wenn dabei E die Spannung zwischen Gehäuse und Spannungszuführung zu R_2 bedeutet (vgl. Fig. 5). Ist das Instrument nicht geeicht, so ersetzt man das Widerstandspaar R_1 und R_2 durch 2 bekannte Widerstände $\bar{R}_1$ und $\bar{R}_2$, derart, daß der Ausschlag wieder der gleiche ist. Aus der Beziehung

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\bar{R}_1}{\bar{R}_2}$$

läßt sich dann wieder R_2 bestimmen. In diesem Falle ist allerdings Voraussetzung, daß die Widerstände $R_1 + R_2$ bzw. $\bar{R}_1 + \bar{R}_2$ groß sind gegen die Spannungsteilerwiderstände.

Die Empfindlichkeit konnte bei dem angegebenen Instrument auf ca. 10000 mm/V gebracht werden, ohne daß das System labil wurde; eine konstante Wechselspannung ist dabei Voraussetzung. Es wurden Widerstände bis ca. 10^7 Ohm mit Wechselspannung von 50 Per/sec auf 1 Proz. gemessen. Bei entsprechender Anwendung höherer Spannung läßt sich die Messung auf noch höhere Widerstände ausdehnen. Eine Beeinflussung der Meßwerte durch die kapazitive Wirkung der Widerstände tritt erst bei wesentlich höheren Widerständen oder Frequenzen auf.

In ähnlicher Weise erhält man das Verhältnis von Kapazitäten, in der in Fig. 5 oben angegebenen Schaltung. Besonders können auch Variationen von kleinen Kapazitäten gemessen werden. Bei einer Kapazität von ca. 50 cm beispielsweise ließen sich Änderungen von $^1/_{100}$ Proz. nachweisen. Wird infolge eines zu großen Spannungsabfalls der Ausschlag zu groß, so läßt sich durch unsymmetrische Duantenspannung eine Kompensation erreichen.

Geht man zu höheren Frequenzen über, so wird im allgemeinen die Voraussetzung der Gleichphasigkeit der einzelnen Duanten- und Nadelspannungen (bezogen auf den Erdungspunkt) nicht erfüllt sein, es wird vielmehr allgemein gelten:

$$v_i = v_{mi} \cdot \sin(\omega t + \delta_i) \qquad (i = 1 \ldots 3)$$

wobei Index 1 und 2 sich auf die Duanten und Index 3 auf die Nadel beziehen. Vorausgesetzt sei, daß $v_1 = v_2$ ist. Dies läßt sich durch geeignete Wahl des Erdungspunktes immer erreichen. Der Mittelwert $\bar{\varphi}$ berechnet sich dann in ähnlicher Weise wie oben. Die erforderlichen Integrationen lassen sich sehr erleichtern, wenn wir über δ_1 so verfügen, daß $\delta_1 = 180 - \delta_2$ wird. Für $\bar{\varphi}$ erhalten wir im wesentlichen den Ausdruck:

$$\bar{\varphi} = \frac{\cos\delta_3 \cdot V}{(2R_0 - bV^2)^{1/2}}\,v_{m_3}\,,$$

wo $V = v_1 - v_2 = V_m \cdot \cos\delta_2 \sin\omega t$, $V_m = v_{m_1} - v_{m_2}$ ist; d. h. für $\delta_3 < \frac{\pi}{2}$ ist die Labilisierung immer möglich. Die Labilisierungsspannung erhöht sich um den Faktor $\frac{1}{\cos\delta_2}$.

Für die praktische Messung (Kapazitätsbestimmung, Messung von Dielektrizitätskonstanten usw.) ist die Kenntnis von δ_2 und δ_3 nicht notwendig, da man immer eine Nullmethode anwenden kann.

Ist eine Synchronisierung nicht möglich, so kann durch eine Hilfsgleichspannung an den Duanten die elektrostatische Labilisierung trotzdem erreicht werden. Man legt Gleichspannung an die Duanten, sorgt aber dafür, daß ein einseitiger Ausschlag erzielt wird. Durch Anbringen einer künstlichen Asymmetrie läßt sich dies erreichen; z. B. durch Kippen des einen Duanten oder durch Auflegen eines Keils.

Die Wechselspannung sei wieder v, die Duantengleichspannung V. Für die Kapazitätskoeffizienten c_{11} und c_{22} gilt bei geeigneter Zählung des Ausschlagwinkels φ mit hinreichender Genauigkeit:

$$c_{11} = k - a\varphi + b_1\varphi^2$$
$$c_{22} = k + a\varphi + b_2\varphi^2$$

und mit

$$\frac{b_1 + b_2}{2} = b\,; \quad b_2 - b_1 = \beta$$

ergibt sich[1]):

$$v = \frac{2R_0\varphi}{V} - b \cdot V \cdot \varphi \Big/ 2a + \beta\varphi$$

und hieraus $\bar{\varphi}$:

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{T}\int_0^T \varphi_{\mathrm{mom}}\, dt = \frac{2a\beta v_m^2}{\left(\frac{2R_0}{V} - b \cdot V\right)^2} \qquad (3)$$

Hierbei ist wieder eine einfachperiodische Wechselspannung vorausgesetzt. Die Eichkurven haben

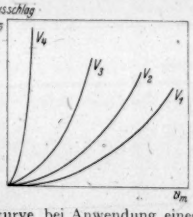


Fig. 6. Eichkurve bei Anwendung eines Keiles bei verschiedenen Duantenspannungen V_n

entsprechend der Gleichung (3) das Aussehen der Fig. 6. Man erkennt, daß für $V^2 \to \frac{2R_0}{b}$ die Steilheit der Parabeln und somit auch die Empfindlichkeit beliebig vergrößert werden kann. In diesem Sinne kann man also auch hier von einer Labilisierungsmöglichkeit sprechen. Die Versuche selbst ergaben bei einem Keil von 4,5° Neigung eine etwa 10malige Vergrößerung des Ausschlags gegenüber der rein idiostatischen Schaltung.

1) K. Engel, l. c.

Zusammenfassung.

Es wird eine vereinfachte Form des Hoffmannschen Duanten-Elektrometers beschrieben, die Empfindlichkeiten werden angegeben und über zwei Methoden zur Messung großer Widerstände im Zusammenhang mit der Theorie des Elektrometers wird berichtet.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danken wir für die Unterstützung bei dieser Arbeit und die Überlassung der Mittel des Institutes.

Berlin-Reinickendorf und Halle, im Oktober 1930.

(Eingegangen 6. Oktober 1930.)

Prüfung der Christiansenschen Dreiplattenmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen.

Von Heinrich Dierkes.

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung.
2. Die Christiansensche Methode.
3. Meine Versuchsanordnung.
4. Berechnung der Messungen.
5. Messungen.
6. Diskussion der erhaltenen Werte.
7. Messungen mit demselben Apparat bei verkleinertem Abstande der Platten.
8. Abänderung des Apparates.
9. Schluß.

1. Einleitung.

Behufs Messung der Wärmeleitzahlen von Gasen sind folgende Methoden angewandt worden: 1. die Stefansche (Lit.[1]) oder Kundt-Warburgsche[2]), 2. die Schleiermachersche[3]), 3. die Christiansensche[4]). Die Stefansche, von Winkelmann[5]) benutzt und ausgebaut, mißt die absoluten Wärmeleitzahlen in variablem Zustande. Die gegenwärtig gebräuchlichste und wohl genaueste ist die Schleiermachersche Methode der stationären Strömung in der besonders von S. Weber[6]) wie auch von Gregory und Archer[7]) weitgehend verbesserten Form. Mit der Christiansenschen Methode sind bisher nur wenige Messungen, die zudem auf Präzision keinen Anspruch erheben können, durchgeführt

worden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner bei der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster eingereichten Dissertation enthält, war, diese Methode auf ihre Genauigkeit zu untersuchen und sie womöglich so zu verbessern, daß sie als eine Präzisionsmethode neben den beiden anderen bestehen kann. Gegenüber der Stefanschen und Schleiermacherschen Methode besitzt die Christiansensche Methode den Vorteil, daß die Konvektion, welche bei den zuerst genannten Methoden einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Ergebnisse hat, so gut wie ganz zum Wegfall gebracht werden kann. Wenn auch bei der Anordnung von S. Weber die Konvektion durch zweckmäßige Gestaltung der Apparatur und bei den anderen Autoren durch Rechnung weitgehend eliminiert wird, so erschien es doch wünschenswert, die so erhaltenen Resultate nach einer anderen Methode zu kontrollieren. Ich bemerke gleich, daß es mir nicht gelungen ist, mit der Christiansenschen Methode, trotzdem ich sie in mannigfacher Weise abgeändert habe, Werte für die Wärmeleitzahlen der Gase zu erhalten, die mit den bisher als zuverlässig geltenden übereinstimmen.

2. Die Christiansensche Methode.

Der Christiansensche Apparat besteht bekanntlich aus drei runden, eben geschliffenen Kupferplatten I, II, III, die durch kleine Glas- oder Quarzstückchen voneinander getrennt sind. III ruht horizontal auf dem unteren Wassergefäß A. Auf der oberen Kupferplatte I ruht

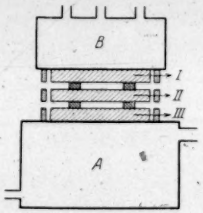


Fig. 1.

ein zweites Wassergefäß B. Zwischen den Platten befinden sich die Stoffe, deren Wärmeleitzahlen gemessen bzw. miteinander verglichen werden sollen. Ist die Temperatur in B höher als in A, so fließt ein Wärmestrom von B senkrecht durch die Platten und die zwischen ihnen sich befindenden Stoffe hindurch nach A so lange, bis die Temperaturdifferenz zwischen B und A ausgeglichen ist. Erhalten wir aber das Wasser in B durch Wärmezufuhr und das in A durch Wärmeabfuhr auf konstanter Temperatur, so stellt sich ein stationärer Wärmestrom ein, und es kommt jedem Querschnitt dieser Wärmestromröhre eine bestimmte Temperatur zu. Mit diesem Apparat lassen sich das absolute und das relative Leitungsvermögen bestimmen. Christiansen hat für beide Fälle die betreffenden Formeln abgeleitet[4]). Ein Überschlag ergibt aber leicht, worauf schon Winkelmann[8]) hingewiesen hat, daß eine Messung der absoluten Wärmeleitzahl sehr ungenau wird. Wir beschränken uns daher nur auf das Verfahren, durch welches die relativen Zahlen bestimmt werden.

3. Meine Versuchsanordnung.

Da meine Aufgabe darin bestand, die Methode zu prüfen, beschloß ich, das relative Wärmeleitvermögen von verschiedenen Gasen zu bestimmen, deren Wärmeleitzahlen durch S. Weber[6]) und andere eingehend und sehr sorgfältig nach der verbesserten Schleiermacherschen Methode gemessen worden sind, so daß sich ein Vergleich ermöglicht. Auch liegen bei den Gasen die Wärmeleitzahlen viel weiter auseinander als bei den Flüssigkeiten, was behufs Prüfung der Methode von ausschlaggebender Bedeutung ist. Schließlich war es klar, daß, wenn die Methode bei Gasen sich bewährte, dies erst recht bei flüssigen Körpern der Fall sein würde, da bei diesen die Fehlerquellen wie Konvektion, Temperatursprung usw. eine viel kleinere Rolle spielen. Daß die Christiansensche Methode bei festen Körpern einwandfrei ist, liegt auf der Hand, da wir es bei derselben nur mit einer Abänderung der Methode der stationären Strömung zu tun haben, bei der Platten bei bekannter Temperatur ihrer Oberflächen stationär quer durchströmt werden. Diese Methode hat sich schon so oft bei festen Körpern als brauchbar erwiesen, daß dasselbe auch für den Christiansenschen Apparat sicher gilt.

Da der ursprüngliche Christiansensche Apparat eine Reihe von auf der Hand liegenden Fehlern zeigt und ferner nicht verschiedene Gase zu untersuchen erlaubt, wurde derselbe umgebaut (Fig. 2). In dem zylindrischen Messinggefäß C befand sich der Dreiplattenapparat. Eine Glasglocke, die auf dem angelöteten Rande a in der Rinne c ruhte, schloß über dem Dreiplattenapparat den Raum ab, der mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt wurde. In die Rinne wurde eine Mischung von Paraffin, Kolophonium und Bienenwachs gegossen und so ein luftdichter Abschluß gebildet. An dem Messinggefäß C waren Messingröhren zum Ein- und Ausleiten des durch das Gefäß A in der angegebenen Richtung fließenden Wasserstromes, ferner Röhren zum Einleiten des Gases, zur Messung des in dem

Gasraum vorhandenen Druckes und zum Auspumpen angebracht (in der Figur weggelassen). Um die Temperatur des durch das Gefäß A strömenden Wasserstromes während der Dauer eines Versuchs konstant zu erhalten, wurde das Wasser, bevor es in das Gefäß A eintrat, durch ein längeres Schlangenrohr, das in einem größeren Wassergefäß von konstanter Temperatur untergebracht war, geleitet. Das Wasser in B wurde mittels elektrischer Heizung auf der gewünschten Temperatur gehalten. Zwischen der Platte II und

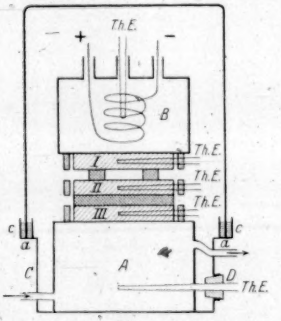


Fig. 2.

III befand sich eine ebene Glasplatte, die mit etwas Glyzerin fest angedrückt war. Es wurde somit die Wärmeleitzahl des zwischen I und II befindlichen Gases mit der dieser Glasplatte verglichen[9]). Um die Verluste durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung möglichst klein zu machen, waren die drei Platten von drei als Schutzringe dienenden Kupferringen umgeben, die voneinander denselben Abstand wie die zugehörigen Platten hatten. Zwischen dem unteren und mittleren Schutzring lag ein Glasring, der die gleiche Dicke wie die Glasplatte zwischen der II. und III. Platte hatte und ebenfalls wie die Glasplatte auf beiden Seiten mit Glyzerin bestrichen war. Der obere Schutzring war vom mittleren durch drei kleine Glasstückchen getrennt, welche die gleiche Dicke wie die zwischen der I. und II. Platte hatten. Das Gefäß B ruhte wegen der gleichen Gesamthöhe der drei Platten und der drei Ringe auf der obersten Platte und dem obersten Ring. Durch diese Anordnung wurde in den Schutzringen der gleiche stationäre Wärmestrom wie in den Platten hervorgerufen, so daß jedem Punkt auf der Mantelfläche der Platten in gleicher Höhe ein Punkt auf der inneren Mantelfläche des zugehörigen Schutzringes mit der gleichen Temperatur gegenüberlag[10]). Fehler, welche infolge der Strahlung und Wärmeleitung in seitwärtiger Richtung auftreten konnten, wurden auf diese Weise gänzlich beseitigt. Die Temperaturen der drei Platten, des oberen und unteren Wasserbades wurden mit Thermoelementen Kupfer-Konstantan gemessen, die ebenso wie die Heizdrähte durch den Gummistopfen bei D nach außen geführt wurden. Die eine Lötstelle eines jeden Thermoelementes war in einem Ölbad untergebracht, das von einem elektrisch geheizten Wasserbad von konstanter Temperatur umgeben war. In den Kupferplatten befanden sich seitlich Bohrungen, die bis zur Mitte der Platten reichten. In diese wurden durch die an passender Stelle durchbohrten Schutzringe hindurch die Thermoelemente in kleinen Glasröhren eng anschließend gesteckt. Aus der gemessenen Stromstärke konnten nach der vorher aufgestellten Eichkurve die gesuchten Temperaturen bis auf eine Genauigkeit von $0{,}1^0$ bestimmt werden. Die Abmessungen des beschriebenen Apparates waren folgende:

Radius der Kupferplatten = 6,6 cm
Dicke der Kupferplatten = 1,0 cm
Innerer Radius der Schutzringe = 6,7 cm
Äußerer Radius der Schutzringe = ca 7,2 cm
Innerer Radius des Glasringes = 6,7 cm
Äußerer Radius des Glasringes = 8,0 cm
Dicke des Glasringes = 2,44 mm
Radius der Glasscheibe = 6,6 cm
Dicke der Glasscheibe = 2,44 mm
Dicke der Glasstückchen zwischen der ersten und zweiten Platte = 0,94 mm bzw. 0,14 mm.

4. Berechnung der Messungen.

Behufs Berechnung der Messungen gehe ich von der Grundformel des Wärmestromes aus:

$$Q = \lambda \cdot q \frac{t_1 - t_2}{l}, \qquad (1)$$

in der t_1 die Temperatur am Anfang, t_2 dieselbe am Ende der Wärmestromröhre, l die Länge, und q den Querschnitt derselben, λ die Wärmeleitzahl des die Röhre füllenden Mittels und Q die Wärmemenge bezeichnet. Es seien folgenden Bezeichnungen eingeführt:

t_1 die mittlere Temperatur der oberen Platte I;
t_2 die mittlere Temperatur der mittleren Platte II;
t_3 die mittlere Temperatur der unteren Platte III;
δ_1 der Abstand zwischen der I. und II. Platte;
δ_2 der Abstand zwischen der II. und III. Platte;
$\lambda_0^{I/II}$ die Wärmeleitzahl des Stoffes zwischen der I. und II. Platte;
$\lambda_0^{II/III}$ die Wärmeleitzahl des Stoffes zwischen der II. und III. Platte;
bei ϑ^0 C.
$\alpha^{I/II}$ der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitzahl $\lambda_0^{I/II}$;
$\alpha^{II/III}$ der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitzahl $\lambda_0^{II/III}$.

Unter der Annahme, daß keine Verluste in den Platten durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung nach außen auftreten, was bei mir durch den Schutzring wohl in genügendem Maße erreicht ist, und unter Vernachlässigung der Strahlung[11]) zwischen den Platten ergibt sich aus der Grundformel des Wärmestromes die Gleichung:

$$\frac{\lambda_0^{I/II}\left[1+\alpha^{I/II}\left(\frac{t_1+t_2}{2}\right)\right]}{\lambda_0^{II/III}\left[1+\alpha^{II/III}\left(\frac{t_2+t_3}{2}\right)\right]}=\frac{b_1}{b_2}\cdot\frac{t_2-t_3}{t_1-t_2}\,,^{12}) \quad (2)$$

die wir der weiteren Berechnung zugrunde legen. Wie bereits erwähnt, war zwischen II und III eine Glasplatte angebracht. Bei einer ersten Messung wurde der Zwischenraum zwischen der ersten und zweiten Platte mit Luft gefüllt, und die Wärmeleitzahl der Luft mit der Wärmeleitzahl der Glasplatte nach Gleichung (2) verglichen. Darauf wurde der Zwischenraum zwischen der I. und II. Platte mit dem Gas, dessen relative Wärmeleitzahl, bezogen auf Luft, gemessen werden soll, ausgefüllt und seine Wärmeleitzahl mit der Wärmeleitzahl der Glasplatte ebenfalls nach Gleichung (2) verglichen. Um aus diesen beiden Messungen die relative Wärmeleitzahl des Gases, bezogen auf Luft, zu erhalten, verfuhr ich folgendermaßen. Es bedeute:

λ_t^L die Wärmeleitzahl der Luft bei t^0 C;

$\lambda_t^{H_2}$ die Wärmeleitzahl von H_2 bei t^0 C;

$\lambda_t^{CO_2}$ die Wärmeleitzahl von CO_2 bei t^0 C;

λ_t^{Gl} die Wärmeleitzahl der Glasplatte bei t^0 C;

t_1^L, t_2^L, t_3^L die Temperaturen der bzw. I., II., III. Platte bei dem Versuch mit Luft und analog bei H_2 und CO_2;

t_0 die Temperatur des oberen Wasserbades;

t_4 die Temperatur des unteren Wasserbades;

$\alpha^L_{t_1-t_2}$ den Temperaturkoeffizienten von λ^L zwischen t_1^0 und t_2^0 C und analog für H_2 und CO_2.

Es ergeben sich dann leicht die folgenden Gleichungen:

$$\frac{\lambda^L_{\frac{t_1^L+t_2^L}{2}}}{\lambda^{Gl}_{\frac{t_2^L+t_3^L}{2}}}=\frac{b_1}{b_2}\cdot\frac{t_2^L-t_3^L}{t_1^L-t_2^L}\,, \quad (3)$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{\frac{t_1^{H_2}+t_2^{H_2}}{2}}}{\lambda^{Gl}_{\frac{t_2^{H_2}+t_3^{H_2}}{2}}}=\frac{b_1}{b_2}\cdot\frac{t_2^{H_2}-t_3^{H_2}}{t_1^{H_2}-t_2^{H_2}}\,. \quad (4)$$

Da bei meinen Messungen $\frac{t_2^{H_2}+t_3^{H_2}}{2}$ von $\frac{t_2^L+t_3^L}{2}$ nur wenig verschieden war und der Temperaturkoeffizient des Wärmeleitvermögens des Glases klein ist, darf ich $\lambda^{Gl}_{\frac{t_2^{H_2}+t_3^{H_2}}{2}}=\lambda^{Gl}_{\frac{t_2^L+t_3^L}{2}}$ setzen.

Dann erhalte ich aus den Gleichungen (3) und (4) die meinen Messungen zugrunde liegende Gleichung:

$$\frac{\lambda^{H_2}_{\frac{t_1^{H_2}+t_2^{H_2}}{2}}}{\lambda^{L}_{\frac{t_1^{L}+t_2^{L}}{2}}}=\frac{(t_1^L-t_2^L)\,(t_2^{H_2}-t_3^{H_2})}{(t_2^L-t_3^L)\,(t_1^{H_2}-t_2^{H_2})}\,^{13}) \quad (5)$$

und eine analoge Gleichung für CO_2.

5. Messungen.

Von den zahlreichen Messungen, welche ich mit diesem Apparat ausgeführt habe, gebe ich nur einige wenige kurze Auszüge wieder, hauptsächlich um zu zeigen, daß der stationäre Zustand außerordentlich lang (vielfach mehrere Stunden) erhalten blieb. Bei den meisten Reihen begnüge ich mich, die stationären Temperaturen und die daraus berechneten Wärmeleitzahlen mitzuteilen.

Luft.

Es wurde längere Zeit Luft durch den Apparat geleitet, die vorher durch konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet war. Die Meßreihe war folgende:

Tabelle I.

Z.	t_0	t_1^L	t_2^L	t_3^L	t_4
0 min	40,0	35,2	21,5	20,2	17,0
10 „	40,0	35,3	21,5	20,2	17,0
15 „	40,0	35,3	21,5	20,2	17,0
20 „	40,0	35,3	21,5	20,2	17,0
35 „	40,0	35,3	21,5	20,2	17,0

Bei Benutzung der Temperaturen nach 35 Min. ist: $t_1^L-t_2^L=13{,}8^0$; $t_2^L-t_3^L=1{,}3^0$; daraus ergibt sich nach Gleichung (2)

$$\frac{\lambda^{Gl}_{\frac{t_2^L+t_3^L}{2}}}{\lambda^{L}_{\frac{t_1^L+t_2^L}{2}}}=\frac{\lambda^{Gl}_{20{,}85^0}}{\lambda^{L}_{28{,}4^0}}=27{,}7\,,$$

d. h die Glasplatte (mit Glyzerin bestrichen) leitet bei $20{,}85^0$ die Wärme 27,7 mal so gut als Luft bei $28{,}4^0$. Setze ich als absoluten Wert der Wärme-

leitzahl von Luft bei 0° C im physikalischen Maßsystem $\left(\text{Dimension } \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}\right)$

$$\lambda_0^L = 0{,}0000574 \quad \text{(S. Weber}^{14}\text{))}$$
$$a^L_{8°-40°} = 0{,}00395 \quad \text{(E. Schneider}^{15}\text{))},$$

erhalte ich

$$\lambda^L_{28.4°} = 0{,}0000638.$$

Daraus ergibt sich

$$\lambda^{Gl}_{20.85°} = 0{,}00177.$$

Wasserstoff.

Der verwendete H_2 wurde im Kippschen Apparat aus chemisch reinem, platiniertem Zink und Salzsäure hergestellt und zum Trocknen durch konzentrierte H_2SO_4 und über P_2O_5 geleitet. Da ein weitgehendes Auspumpen des Apparates wegen des in den Gefäßen A und B entstehenden Überdruckes, der dieselben verbogen oder sogar gesprengt hätte, unmöglich war, mußte H_2 längere Zeit durchgeleitet werden, um die Luft zu verdrängen. Die anfangs aufgestellten Meßreihen ergaben unter Benutzung von Gleichung (5) zu kleine relative auf Luft bezogene Wärmeleitzahlen von H_2. Bei weiterem Ein- und Durchleiten von H_2 erhöhten sich die Wärmeleitzahlen, ein sicheres Zeichen, daß die Luft nicht ganz verdrängt war. Als die Wärmeleitzahlen sich bei weiterem Durchleiten von H_2 nicht mehr änderten, wurden weitere Meßreihen aufgestellt, von welchen einige aufgeführt seien. Die Meßreihen wurden bei verschieden großen Temperaturdifferenzen zwischen der I. und III. Platte angestellt.

Tabelle II.

Z	t_0	$t_1^{H_2}$	$t_2^{H_2}$	$t_3^{H_2}$	t_4
0 min	39,7	31,2	24,4	21,1	14,0
50 „	39,7	31,2	24,3	20,8	13,7
60 „	39,7	31,2	24,2	20,7	13,7
70 „	39,7	31,2	24,2	20,7	13,6

Gleichung (5) ergibt unter Benutzung der stationären Temperaturen nach 70 Min.:

$$\frac{\lambda^{H_2}_{\frac{t_1^{H_2}+t_2^{H_2}}{2}}}{\lambda^L_{\frac{t_1^L+t_2^L}{2}}} = \frac{\lambda^{H_2}_{27.7°}}{\lambda^L_{28.4°}} = \frac{13{,}8 \cdot 3{,}5}{1{,}3 \cdot 7} = 5{,}3.$$

Weitere Reihen ergaben:

$$\frac{\lambda^{H_2}_{28.1°}}{\lambda^L_{28.4°}} = 5{,}3, \qquad \frac{\lambda^{H_2}_{32.4°}}{\lambda^L_{28.4°}} = 5{,}3.$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{27.75°}}{\lambda^L_{28.4°}} = 5{,}3, \qquad \frac{\lambda^{H_2}_{22.65°}}{\lambda^L_{28.4°}} = 5{,}4.$$

Erwähnt möge noch werden, daß der von mir erhaltene Wert 5,4 sich nicht mehr änderte, trotzdem ich viele Stunden lang H_2 hindurchleitete. Die erhaltenen Zahlen für H_2 stimmen unter sich gut überein, sind aber viel zu niedrig (vgl. S. Weber[16]). Da es möglich schien, daß sich an dem Apparat etwas geändert hatte, wurde ein neuer Versuch mit Luft durchgeführt. Die Ergebnisse waren aber identisch mit den früher erhaltenen, ein Beweis dafür, daß sich an der Apparatur nichts geändert hatte.

Kohlensäure.

Die verwendete CO_2 wurde aus $CaCO_3$ und chemisch reiner HCl im Kippschen Apparat hergestellt und getrocknet. Nach längerem Durchleiten wurden Meßreihen bei verschiedenen Temperaturdifferenzen der oberen und unteren Platte angestellt.

Tabelle III.

Z	t_0	$t_1^{CO_2}$	$t_2^{CO_2}$	$t_3^{CO_2}$	t_0
0 min	30,0	27,5	17,1	16,4	15,1
10 „	30,0	27,5	16,8	16,1	14,7
20 „	30,1	27,5	16,7	15,9	14,5
55 „	30,0	27,5	16,4	15,6	14,1
120 „	29,9	27,2	16,3	15,5	14,2
130 „	29,9	27,2	16,4	15,6	14,2
145 „	29,9	27,3	16,3	15,5	14,2
165 „	29,9	27,2	16,2	15,4	14,1

Bei Benutzung der Temperaturen nach 165 Min. ergibt Gleichung (5):

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{\frac{t_1^{CO_2}+t_2^{CO_2}}{2}}}{\lambda^L_{\frac{t_1^L+t_2^L}{2}}} = \frac{\lambda^{CO_2}_{21.7°}}{\lambda^L_{22.95°}} = \frac{9{,}5 \cdot 0{,}8}{0{,}9 \cdot 11{,}0} = 0{,}76.$$

Andere Reihen ergaben:

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{26.45°}}{\lambda^L_{22.95°}} = 0{,}70,$$

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{26.45°}}{\lambda^L_{28.4°}} = 0{,}71,$$

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{24.6°}}{\lambda^L_{22.95°}} = 0{,}71,$$

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{24.35°}}{\lambda^L_{22.95°}} = 0{,}72.$$

Die Zahlen stimmen also untereinander gut überein.

6. Diskussion der erhaltenen Werte.

Nach den Messungen erhalte ich als relative, auf Luft bezogene Wärmeleitzahlen für H_2:

5,3; 5,4; für CO_2: 0,76; 0,70; 0,71; 0,72.

In der Literatur finden sich teils aus relativen, teils aus absoluten Messungen berechnet, folgende Werte: Stefan[17]) erhielt aus relativen Messungen die relativen Werte:

$$\text{Luft } \lambda = 1{,}00$$
$$H_2 \ \lambda = 6{,}72$$
$$CO_2 \ \lambda = 0{,}64.$$

Setze ich nach den absoluten Messungen von S. Weber

$$\lambda_0^L = 0{,}0000574^{14}),$$

Gregory und Archer

$$\lambda_0^{H_2} = 0{,}0004043^{18}),$$

so ergibt sich

$$\frac{\lambda_0^{H_2}}{\lambda_0^L} = 7{,}0.$$

Führe ich als Temperaturkoeffizienten in der Gleichung $\lambda_t = \lambda_0(1 + \alpha t)$ nach Schneider für Luft $\alpha^L_{8°-40°} = 0{,}00395^{15})$, für Wasserstoff $\alpha^{H_2}_{7°-39°} = 0{,}00265^{15})$ ein, so ist

$$\lambda^L_{28{,}4°} = 0{,}0000638$$
$$\lambda^{H_2}_{28°} = 0{,}0004352,$$

also

$$\frac{\lambda^{H_2}_{28°}}{\lambda^L_{28{,}4°}} = 6{,}82.$$

Als relative Wärmeleitzahl für CO_2 finden sich in der Literatur folgende Werte: S. Weber findet

$$\lambda_0^{CO_2} = 0{,}0000339^{3}{}^{19}); \quad \lambda_0^L = 0{,}0000574^{14});$$

also

$$\frac{\lambda_0^{CO_2}}{\lambda_0^L} = 0{,}59.$$

Setze ich nach A. Schleiermacher

$$\alpha^{CO_2} = 0{,}00548^{20}),$$

so ist

$$\lambda^{CO_2}_{20°} = 0{,}0000388$$
$$\lambda^L_{28{,}4°} = 0{,}0000638,$$

also

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{20°}}{\lambda^L_{28{,}4°}} = 0{,}60.$$

In der Nähe der von mir gewählten Temperaturen ergibt sich somit als zuverlässigster Wert für

$$H_2 = 6{,}8,$$
$$CO_2 = 0{,}60.$$

Meine Messungen ergaben dagegen:

$$H_2 = 5{,}3,$$
$$CO_2 = 0{,}71.$$

Da die mit der Schleiermacherschen Methode von S. Weber usw. erhaltenen Werte wohl als zuverlässig gelten können und meine immer wieder erhaltenen Zahlen bei H_2 zu niedrig und bei CO_2 zu groß waren, trotzdem die Versuche in der mannigfachsten Weise geändert wurden, z. B. die Thermoelemente neu geeicht wurden usw., hielt ich es für wahrscheinlich, daß ein Fehler in meiner Apparatur steckte. Ich prüfte zunächst, ob Konvektion meine Resultate fälschte. So unwahrscheinlich dies auch erschien, so konnte man sich doch vorstellen, daß das in der Nähe von B (Fig. 2) erwärmte Gas nach oben steigt und die kalte Luft von unten nachströmt. Die erwärmte Luft könnte sich an den Glaswandungen wieder abkühlen und darauf zu Boden sinken. Es bildete sich dann ein geschlossener, fortdauernd zirkulierender Konvektionsstrom, der vielleicht in schwer übersehbarer Weise einen Wärmeverlust der Platte II hervorrufen könnte. Bei Wasserstoff müßte dieser Konvektionsstrom am größten sein, darauf würde Luft und schließlich Kohlensäure folgen. Hiernach würde es sich erklären, daß ich für Wasserstoff zu kleine und für Kohlensäure zu große Werte erhielt.

7. Messungen mit demselben Apparat bei verkleinertem Abstande der Platten.

Um ein Einwirken des Konvektionsstromes auf das zwischen den Platten befindliche Gas geringer zu machen, wurde die Dicke der Glasstückchen zwischen der oberen und mittleren Platte und damit die Dicke der zu untersuchenden Gasschicht von 0,94 mm auf 0,14 mm heruntergesetzt. Dadurch wurde die Reibung des sich zwischen den Platten befindenden Gases vergrößert und so die eventuell vorhandene Konvektion nach den Seiten hin verringert. Es ergab sich jetzt:

$$\frac{\lambda^{H_2}_{28{,}6°}}{\lambda^L_{21{,}3°}} = 6{,}1,$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{32{,}5°}}{\lambda^L_{21{,}3°}} = 5{,}8,$$

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{27{,}35°}}{\lambda^L_{21{,}3°}} = 0{,}73.$$

Mit dem in der angegebenen Weise veränderten Apparat erhalte ich für die relative Wärmeleitzahl von H_2 den im Vergleich zu früher größeren Wert 6,1 bzw. 5,8 und für die relative Wärmeleitzahl von CO_2 den schon früher gefundenen Wert 0,73. Die Zahlen für Wasserstoff sind immer noch zu klein, die für Kohlensäure zu groß.

8. Abänderung des Apparates.

Um die bei der bisherigen Versuchsanordnung unvermeidlichen Konvektionsströme unmöglich zu machen, wurde der Apparat in der folgenden Weise verändert. Es wurden jetzt nicht die Kupferplatten zusammen mit den beiden

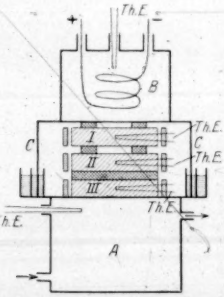


Fig. 3.

Wassergefäßen in dem zur Aufnahme des Gases bestimmten Raum untergebracht, sondern allein die Kupferplatten. Den veränderten Apparat stellt Fig. 3 dar.

Auf dem Gefäß A ruht eine runde Messingplatte, die mit zwei Rinnen versehen ist. Auf dieser Platte werden die drei Platten aufgebaut. Auf kleinen Glasstückchen, die auf der oberen Platte liegen, ruht ein zylindrisches Messinggefäß C, dessen Rand in die eine Rinne hineinragt. Diese Rinne wird mit flüssig gemachtem Siegellack gefüllt und so ein luftdichter Abschluß gebildet. Durch Kühlwasser in der äußeren Rinne wird der Siegellack abgekühlt. Durch die Gasschicht über der oberen Platte wird eine metallische Wärmeleitung von der I. zur III. Kupferplatte verhindert. An dem Messinggefäß waren mehrere Röhren angelötet, die denselben Zwecken wie bei dem früher beschriebenen Apparat dienten. Es war jetzt möglich, den Gasraum weitgehend auszupumpen. Die Messungen mit dem abgeänderten Apparat ergaben:

$$\frac{\lambda^{H_2}_{33,6^\circ}}{\lambda^{L}_{30,7^\circ}} = 6{,}19\,,$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{33,5^\circ}}{\lambda^{L}_{30,7^\circ}} = 6{,}09\,,$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{31,95^\circ}}{\lambda^{L}_{27,95^\circ}} = 6{,}4\,,$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{31,8^\circ}}{\lambda^{L}_{27,95^\circ}} = 6{,}3\,,$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{31,35^\circ}}{\lambda^{L}_{27,95^\circ}} = 6{,}0\,,$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{31,75^\circ}}{\lambda^{L}_{27,95^\circ}} = 6{,}7\,.$$

$$\frac{\lambda^{H_2}_{31,65^\circ}}{\lambda^{L}_{27,95^\circ}} = 5{,}8\,.$$

Es sei darauf hingewiesen, daß eine Veränderung der Temperaturdifferenz $t_1^{H_2} - t_2^{H_2}$ um $0{,}1^\circ$ den Wert 6,3 auf 6,7 erhöhte, eine Veränderung der Temperaturdifferenz $t_2^{H_2} - t_3^{H_2}$ um $0{,}2^\circ$ den Wert 6,4 auf 6,7 erhöhte. Für Kohlensäure ergab sich:

$$\frac{\lambda^{CO_2}_{29,2^\circ}}{\lambda^{L}_{30,7^\circ}} = 0{,}74\,.$$

Ich erhalte also mit Apparat II die gleichen relativen Wärmeleitzahlen wie mit Apparat I, wenn in beiden Fällen die Dicke der Gasschicht dieselbe bleibt. Da in Apparat II die Konvektion jedenfalls stark herabgesetzt ist im Vergleich zu Apparat I und die Werte identisch bleiben, folgt, daß die Konvektion keine wesentliche Rolle mehr spielt. Es müssen somit noch andere Fehlerquellen in dem Christiansenschen Apparat stecken. In Betracht kommt zunächst der Temperatursprung an beiden Flächen. In der Tat ist die Anordnung bei dem Christiansenschen Apparat derart, daß selbst bei Atmosphärendruck der Temperatursprung beträchtlich sein muß (blanke, glatte Flächen, die in sehr geringer Entfernung voneinander abstehen[21]). Dieser Umstand reicht aber nicht aus, um die Verschiedenheit meiner Resultate mit denen der genannten Forscher zu erklären. Sind die nach der Schleiermacherschen Methode erhaltenen Wärmeleitzahlen zuverlässig — und ich sehe keinen Grund, um hieran zu zweifeln — so müssen in der Christiansenschen Anordnung noch andere Fehler stecken.

In Betracht käme vielleicht noch, daß die Temperaturen an den Oberflächen der Platten nicht genau identisch sind mit den in der Mitte gemessenen. Vielleicht spielt die Adsorption der Gase an den Platten auch eine Rolle. Es scheint mir aber nicht zu lohnen, diesen Fehlerquellen im einzelnen nachzugehen, da wir bereits viel einfachere und zuverlässigere Methoden haben, bei denen die Handhabung zudem nicht so schwierig ist wie bei dem Christiansenschen Apparat (z. B. das luftdichte Einkitten der Glasglocke, der vielen Thermoelemente usw.). Dazu kommt, daß die Christiansensche Methode nur relative Werte gibt, also auch in dieser Hinsicht der Schleiermacherschen weit unterlegen ist. Unter diesen Umständen dürfte es gerechtfertigt sein, wenn die Christiansensche Methode in dem Lehrbuch der praktischen Physik von Kohlrausch, da für Gase jedenfalls ungeeignet, gestrichen wird.

Schluß.

Es wurde die Christiansensche Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eingehend geprüft und mannigfach abgeändert. Bei Gasen liefert sie Werte, die stark von den nach anderen zuverlässigen Methoden erhaltenen abweichen.

Literaturangabe.

1) J. Stefan, Wien. Ber. **65**, II, 45, 1872; **72**, II, 69, 1875; **74**, II, 438, 1876.
2) A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **156**, 177, 1875; Berl. Ber. 1875, 160.
3) Schleiermacher, Wied. Ann. **26**, 287, 1885; **34**, 623, 1888; **36**, 346, 1889.
4) C. Christiansen, Wied. Ann. **14**, 23, 1881; **19**, 282, 1883.
5) Winkelmann, Pogg. Ann. **156**, 497, 1875; **157**, 497, 1875; **159**, 177, 1876; Wied. Ann. **1**, 63, 1877; **19**, 649, 1883; **29**, 68, 1886; **44**, 177, 429, 1891; **46**, 323, 1892; **48**, 180, 1893.
6) S. Weber, Ann. d. Phys. **54**, 325, 437, 481, 1917; **82**, 479, 1927.
7) H. Gregory und C. T. Archer, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 91, 1926.
8) Handbuch der Physik, herausgegeben von A. Winkelmann, II. Auflage, 1906, III. Bd., S. 494.
9) Dieses Verfahren hat G. Jäger angegeben, der die Wärmeleitfähigkeit von Salzlösungen bestimmte. G. Jäger, Wien. Ber. **99**, (IIa), 245, 1890.
10) Diese Schutzringmethode hat Berget angewandt, der die Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers bestimmte. Siehe Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, 1926, III. Bd., 1. Hälfte, S. 886 u. 892; A. Berget, Journal de Phys. **7**, 2, 1888.
11) Wie Winkelmann (Wied. Ann. **29**, 76, 1886) gezeigt hat, beträgt der Verlust nur 1,2 Proz.; bei meinen Versuchen, bei denen verschiedene Gase mit Luft verglichen wurden, wird der hierdurch hervorgerufene Fehler viel kleiner sein, da in allen Fällen die Strahlung ungefähr gleich war.
12) Vgl. hierzu die von Winkelmann (Wied. Ann. **29**, 75, 1886) aufgestellte Gleichung, in der die Strahlung zwischen den Platten und der Wärmeverlust nach außen berücksichtigt sind.
13) Die Rechnung, die zur Gleichung (5) führt, ist durchgeführt von G. Jäger (Wien. Ber. **99**, (IIa), 245, 1890).
14) S. Weber, Ann. d. Phys. **82**, 499, 1927.
15) E. Schneider, Ann. d. Phys. **79**, 203, 1926.
16) S. Weber, Ann. d. Phys. **82**, 500, 1927.
17) J. Stefan, Siehe Lehrbuch der Physik von O. D. Chwolson (1905), III. Bd., S. 393.
18) Gregory und Archer, Siehe physikalisch-chemische Tabellen von Landolt-Börnstein, I. Ergänzungsband, S. 716.
19) S. Weber, Ann. d. Phys. **54**, 450, 1917.
20) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 637, 1888.
21) Vgl. M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 656, 1911.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit und für die reiche Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenfalls danke ich der Gesellschaft zur Förderung der Westfälischen Wilhelms-Universität für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

(Eingegangen 12. September 1930.)

Über die Ionisation der Luft bei der Oxydation von Phosphor.

Von J. Tausz und H. Görlacher.

1. Einleitung.

Gelegentlich einer Arbeit[1]) wurden über die Oxydation des Phosphors in Luft und Sauerstoff und bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe Ionisationsmessungen ausgeführt. Wie wir feststellten, kann das allgemein benutzte Kriterium der Phosphoroxydation, nämlich sein Leuchten, nicht als unbedingtes Kennzeichen einer stattfindenden Oxydation angesehen werden. Durch Ionisationsmessungen konnten wir über die Intensität der Phosphoroxydation auch bei Nichtleuchten des Phosphors Schlüsse ziehen. Über die Ionisation der Luft bei der Oxydation von Phosphor finden wir in der Literatur zahlreiche Angaben. Es finden sich jedoch keine Arbeiten, die die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, Temperatur und Phosphoroberfläche von der Stärke der Phosphorionisation

1) Tausz-Görlacher, Zeitschr. anorg. Chem. **190**, 95, 1930.

behandeln. Auch die Ionisation des Phosphors in feuchtem und trockenem Sauerstoff, sowie bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe wurde noch nicht eingehend untersucht.

2. Geschichtliches.

Die Leitfähigkeit der Phosphorluft war Gegenstand vieler Untersuchungen. Matteucci[1]) stellte fest, daß Luft, die über Phosphor geleitet wurde, die Fähigkeit habe, elektrisch geladene Teilchen auszusenden. J. Elster und H. Geitel[2]) schrieben die Leitfähigkeit der Phosphorluft dem Vorgang zu, der bei der Ozonbildung vor sich geht. Sie zeigten, daß die Anwesenheit fertig gebildeten Ozons selbst nicht oder nur in untergeordnetem Maße an dem Zustandekommen des elektrischen Leitvermögens beteiligt ist. E. Barus[3]) fand, daß Wasserstoff, der über Phosphor geleitet wurde, die Elektrizität nicht leitet, während über Phosphor geleitete Luft aktive Wolken hervorrufe. Daß auch die geringsten Mengen Sauerstoffs einen Nebel erzeugten, stellten R. Helmholtz und F. Richarz[4]) fest. Gasförmige Ionen seien die Ursache dieses Nebels, der sich um sich oxydierenden Phosphor bildet. I. H. Van't Hoff[5]) glaubte die Aktivität der Phosphorluft in der Bildung von Sauerstoffatomen oder Sauerstoffionen zu finden. R. Schenck[6]) nahm dagegen an, daß Elektronen bei der Phosphoroxydation gebildet werden und diese die Fähigkeit haben, Sauerstoff in Ozon zu verwandeln. W. P. Jorisson[7]) widerlegte Schencks Annahme. H. B. Baker[8]) gelang es festzustellen, daß Sauerstoffionen während der Oxydation gebildet werden. Dagegen stellte G. C. Schmidt[9]) fest, daß die Leitfähigkeit durch Phosphordampf oder Phosphorpentoxyd und nicht durch Ionen entstehe. In einer späteren Arbeit[10]) schrieb er die Leitfähigkeit der Anwesenheit von Phosphorsäure zu. Dieser Befund wurde wiederholt widerlegt. F. Harms[11]) zeigte, daß die Ionen schneller verschwanden als die Phosphorpentoxydnebel sich absetzten. F. Richarz und R. Schenck[12]) zeigten, daß Ozon beim Zerfall Ionen abgibt. Jedoch A. Gockel[13]) und nach ihm E. Meyer und E. Müller[1]) zeigten, daß zerfallendes Ozon nicht die einzige Quelle der Ionisation sein kann. Die letzteren zeigten weiter, daß die Ionisation nicht mit der Lichtaussendung während der Oxydation im Zusammenhang steht. E. Bloch[2]) bestimmte die Leitfähigkeit der Phosphorluft und berechnete aus ihr die Beweglichkeit der Ionen. L. und E. Bloch[3]) glaubten, daß die Ionen aus der Oxydationsreaktion ebenso entstehen, wie im Falle der schnellen Verbrennung. J. Elster und H. Geitel[4]) und N. R. Reesema[5]) und A. Blanc[6]) bekräftigten die Gegenwart von Ionen in Phosphorluft, alles im Gegensatz zur Annahme Schmidts. Leitfähigkeitsmessungen der Phosphorluft, die weitere wichtige Aufschlüsse brachten, wurden von H. B. Weiser und A. Garrison[7]) ausgeführt. Diese Forscher stellten sich die Ionisation derart vor, daß während der Oxydation des Phosphors Ionen gebildet werden, die aus Oxydteilchen bestehen, die sich um einen geladenen Kern befinden. Auch stellten Weiser und Garrison noch Untersuchungen der verschiedensten Art über den Charakter der Ionen an.

3. Versuchsanordnung zur Messung der Ionisation der Phosphorluft.

In ruhendem Gase: Gleich früheren Forschern ermittelten wir die Leitfähigkeit der P-Luft dadurch, daß wir ein P-Stück zwischen zwei geladene Elektroden brachten und mittels eines Elektroskops die zeitliche Abnahme der Ladung durch Anwesenheit der Ionen ermittelten

Fig. 1.

(vgl. Fig. 1). In ein Glasrohr a von 175 mm Länge und 15 mm l. W. wurden zwei Kupferelektroden b und c eingebaut, deren eine mit Bernstein isoliert, die andere geerdet wurde. Die Hahnen A und B, die links und rechts angebracht waren, dienten zum Einleiten der Gase, Die durch einen Glasschliff verschließbare Öffnung C bezweckte das Einführen des P zwischen die beiden Elektroden. Das Gefäß wurde in einen Thermostaten ein-

1) Encyclopädia Britannica **8**, 622, 1855.
2) Wied. Ann. **39**, 321, 1890.
3) Experiments with ionized air, Washington 1901; Ann. Journ. Science (4) **12**, 327, 1901.
4) Wied. Ann. **40**, 192, 1890.
5) Zeitschr. phys. Chem. **16**, 411, 1895.
6) Sitzungsb. Acad. Wissensch. Berlin 1904, S. 37.
7) Chem. News **92**, 62, 1905.
8) Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 481, 1905.
9) Physik. Zeitschr. **3**, 475, 1902.
10) Physik. Zeitschr. **4**, 293, 1903.
11) Physik. Zeitschr. **4**, 111 und 436, 1903.
12) Sitzungsber. der Acad. Wissensch. Berlin 1903, S. 1102.
13) Physik. Zeitschr. **4**, 602, 1903.

1) Ber. Dtsch. Phys. Ges. **2**, 332, 1904.
2) Compt. rend. **135**, 1324, 1902; Ann. Chim. Phys. (8) **4**, 25, 1905.
3) Compt. rend. **147**, 842, 1908.
4) Physik. Zeitschr. **4**, 457, 1903.
5) Chem. Weekblad **6**, 931, 1909.
6) Compt. rend. **152**, 1170, 1911 und **158**, 1492, 1914.
7) Journ. Phys. Chem. **25**, 349, 1921.

gebaut, die Zuführungsdrähte der nicht geerdeten Elektrode gut mit Gummi isoliert und mit einem Elster-Gaitel Elektroskop, das auf etwa 200 V. geladen war, die in allen Fällen zur Erreichung des Sättigungsstromes ausreichten, verbunden. Aus der Abnahme der Spannung des Elektrometers wurde die Stärke des Ionisationsstromes und die Ionenzahl berechnet. Wir beobachteten die Bewegung der Blättchen mit einem mit Okularmikrometer versehenen Mikroskop. Aus der Geschwindigkeit der Entladung konnte die Ionisation des Gases in relativem Maße bestimmt werden. Ist E die Ladung und V die Spannung des Elektroskops, so ist $E = C \cdot V$, wenn C die Kapazität für die jeweilige Stellung der Blättchen angibt. Da wir die Zeit t maßen, die die Blättchen für ihr Zusammenfallen von einem gegebenen Punkte zu einem zweiten brauchten, so war der Ladungsverlust des Elektroskops während der Zeit t bei jedem Versuch derselbe. Infolgedessen war auch der Mittelwert des Entladungsstromes innerhalb dieser Zeit der Entladungszeit umgekehrt proportional. So werden die Versuche vergleichbar. Da neben den Gasen auch die reine Luft ionisierend wirkt, wurde nach jedem Versuch ein Blindversuch mit reiner Luft durchgeführt.

Ionisationsstrom: $i = \frac{CV}{300\,t}$ elektrost. Einh.

C = Kapazität der Anordnung. Gefunden = 0,8 cm.

V = Ladungsverlust des Elektroskops während der Versuchszeit t (Mittelwert) = 70 Volt.

Der Ionisationsstrom: $i = Nve$.

N = Anzahl der im cm³ Gas erzeugten Ionen.

v = Volumen des Gehäuses.

e = Ladung eines Elektrons $= 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh.

Wir können aus i, v und e die Ionenzahl berechnen. Das Volumen zwischen den Elektroden wurde zu 5 cm³ angenommen, wobei der Raum C (Fig. 1) nicht berücksichtigt wurde. Die folgende Versuchsanordnung, die sich hauptsächlich für Versuche in strömenden Gasen eignet, schaltet diesen Fehler aus.

In strömendem Gase: Für strömende Gase ist der oben beschriebene Apparat unbrauchbar, da der Sättigungsstrom in den meisten Fällen

Tabelle I.

Nr.	Einwirkungszeit in Min.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elekrostat. Einheiten	Ionenzahl pro cm³
1	5	59,3	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{6}$
2	10	50,1	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{6}$
3	15	46,1	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{6}$
4	20	30,0	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{6}$
5	25	29,9	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{6}$
6	30	26,1	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{6}$
7	35	24,0	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{6}$
8	40	24,0	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{6}$
9	45	21,6	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{6}$
10	50	20,8	$9{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{6}$
11	55	20,1	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}6 \cdot 10^{6}$

Tabelle II.

Nr.	Strömungsgeschwindigkeit l/Std.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt		i in elektrostat. Einheiten		Ionenzahl pro cm³	
		20° C	25° C	20° C	25° C	20° C	25° C
1	6	175,4	111,7	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{4}$	$3{,}5 \cdot 10^{4}$
2	9		57,4		$3{,}25 \cdot 10^{-3}$		$6{,}9 \cdot 10^{4}$
3	18	38,9		$4{,}80 \cdot 10^{-3}$		$1{,}0 \cdot 10^{5}$	
4	24	29,6	20,5	$6{,}31 \cdot 10^{-3}$	$9{,}11 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$	$1{,}9 \cdot 10^{5}$
5	30	23,7	15,6	$7{,}88 \cdot 10^{-3}$	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^{5}$	$2{,}5 \cdot 10^{5}$
6	42		12,8		$1{,}46 \cdot 10^{-2}$		$3{,}1 \cdot 10^{5}$
7	48	16,3		$1{,}15 \cdot 10^{-2}$		$2{,}4 \cdot 10^{5}$	
8	54	15,1	9,9	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}89 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6 \cdot 10^{5}$	$4{,}0 \cdot 10^{5}$
9	60	15,0	9,8	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}90 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6 \cdot 10^{5}$	$4{,}0 \cdot 10^{5}$
10	84		9,5		$1{,}96 \cdot 10^{-2}$		$4{,}0 \cdot 10^{5}$
11	90	19,0	11,7	$9{,}82 \cdot 10^{-3}$	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1 \cdot 10^{5}$	$3{,}4 \cdot 10^{5}$
12	108		13,8		$1{,}35 \cdot 10^{-2}$		$2{,}9 \cdot 10^{5}$

nicht erreicht wird. Für diese wurde die Anordnung Fig. 2 verwendet. Die Glaselektroden *b* und *c* waren versilbert. Bei *a* wurde das Gas

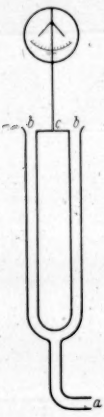


Fig. 2.

eingeleitet. Der Gasraum betrug 118 cm³, der Durchmesser der Innenelektrode 12,7 mm, ihre Länge 138 mm, die Außenelektrode 29,0 mm und 190 mm, die Kapazität 14,6 cm.

4. Versuchsergebnisse und Besprechung derselben.

a) Ionisationsmessungen in Luft. In ruhendem Gase wurde eine starke Zunahme der Ionisation mit der Einwirkungszeit gefunden (s. Tab. I). Mit der einmal begonnenen Oxydation ist eine Temperaturerhöhung verbunden, die die Größe der Ionisation erheblich steigert. Die Messungen wurden bei 20,0° C im Abstande von 5 zu 5 Minuten ausgeführt.

Die Versuchsergebnisse mit strömender Luft brachten uns von der Einwirkungszeit unabhängige Ergebnisse. Wir fanden starke Abhängigkeit der Ionisation von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, der Temperatur und der *P*-Oberfläche. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit steigt die Ionisation an. Vgl. Tab. II, Fig. 3. Die Ursache ist darin zu finden, daß die Oxydationszone, die sich bei ruhendem Gase in der Gasphase um den *P* ausbildet, durch den Gasstrom vom *P* weg zur Ionisationskammer geführt wird. Je näher sie der Ionisationskammer ist, um so größer ist die meßbare Ionenzahl. Nach dem Erreichen eines Maximums kehrt sich die Erscheinung um. Im Maximum der Ionisation, — zwischen 54

Tabelle III.

Nr.	Temperatur °C	Zeit in Sekunden für den Spannungsabfall von 70 Volt					i in elektrostatischen Einheiten					Ionenzahl pro cm³					
		6	12	18	30	54	6	12	18	30	54	6	12	18	30	54
1	25,0	111,7			15,6	9,9	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$			$1{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}80 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5 \cdot 10^{4}$			$2{,}5 \cdot 10^{5}$	$4{,}0 \cdot 10^{5}$
2	20,0	175,4			23,7	15,1	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$			$7{,}88 \cdot 10^{-3}$	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{4}$		$1{,}3 \cdot 10^{5}$	$1{,}7 \cdot 10^{5}$	$2{,}6 \cdot 10^{5}$
3	17,1	255,4	88,9		29,9	19,2	$7{,}31 \cdot 10^{-4}$	$2{,}10 \cdot 10^{-3}$		$6{,}25 \cdot 10^{-3}$	$9{,}73 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{4}$	$4{,}4 \cdot 10^{4}$	$7{,}4 \cdot 10^{4}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$	$2{,}1 \cdot 10^{5}$
4	14,0	344,4	113,1		38,6	22,3	$5{,}42 \cdot 10^{-4}$	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$		$4{,}83 \cdot 10^{-3}$	$8{,}36 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{4}$	$3{,}5 \cdot 10^{4}$	$6{,}2 \cdot 10^{4}$	$1{,}0 \cdot 10^{5}$	$1{,}8 \cdot 10^{5}$
5	9,9	372,6	156,9	89,3	53,5	29,8	$5{,}01 \cdot 10^{-4}$	$1{,}19 \cdot 10^{-3}$	$2{,}09 \cdot 10^{-3}$	$3{,}49 \cdot 10^{-3}$	$6{,}27 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{4}$	$2{,}5 \cdot 10^{4}$	$4{,}4 \cdot 10^{4}$	$7{,}4 \cdot 10^{4}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$
6	5,6	382,5	184,4	123,6	62,6	42,2	$4{,}88 \cdot 10^{-4}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	$2{,}98 \cdot 10^{-3}$	$4{,}42 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{4}$	$2{,}1 \cdot 10^{4}$	$3{,}2 \cdot 10^{4}$	$6{,}3 \cdot 10^{4}$	$9{,}4 \cdot 10^{4}$

Tabelle IV.

Nr.	Strömungsgeschwindigkeit l/Std.	Oberfläche in cm²	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostatischen Einheiten	Ionenzahl pro cm³
1	12	1,15	321,8	$5{,}80 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{4}$
2		9,26	122,0	$1{,}53 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{4}$
3		15,50	84,5	$2{,}21 \cdot 10^{-3}$	$4{,}7 \cdot 10^{4}$
4		20,72	70,4	$2{,}65 \cdot 10^{-3}$	$5{,}6 \cdot 10^{4}$
5		27,02	65,0	$2{,}87 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{4}$
6		40,00	64,6	$2{,}89 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{4}$
7	18	6,24	60,2	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{4}$
8		11,38	50,3	$3{,}71 \cdot 10^{-3}$	$8{,}7 \cdot 10^{4}$
9		16,30	43,8	$4{,}26 \cdot 10^{-3}$	$9{,}0 \cdot 10^{4}$
10		24,09	39,1	$4{,}77 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{5}$
11		50,00	39,6	$4{,}71 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{5}$
12	30	1,18	40,1	$4{,}65 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9 \cdot 10^{4}$
13		6,51	31,6	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$
14		7,58	30,7	$6{,}09 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$
15		8,87	29,8	$6{,}27 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$
16		13,50	26,7	$7{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{5}$
17		19,12	23,8	$7{,}84 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{5}$
18		50,00	24,1	$7{,}76 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{5}$
19	54	4,57	22,0	$8{,}49 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{5}$
20		5,38	24,5	$8{,}70 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{5}$
21		11,47	19,1	$9{,}79 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{5}$
22		30,51	16,4	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{5}$
23		50,00	15,9	$1{,}18 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{5}$

und 72 l/Std. — liegt die Oxydationszone innerhalb der Ionisationskammer. Bei noch größerer Gasgeschwindigkeit verschiebt sie sich hinter sie. Übrigens ist der Bereich der Oxydation,

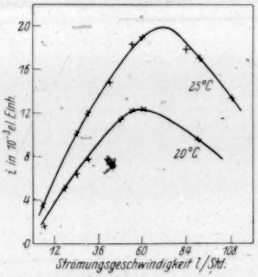


Fig. 3.

sowohl vor als auch in und hinter der Kammer deutlich als helle Flamme erkennbar. Die Versuche wurden bei 20,0 und 25,0° C und einer P-Oberfläche von 50 cm² ausgeführt.

Es wurde auch versucht, die Ionisationsmessungen noch bei größerer Geschwindigkeit durchzuführen, jedoch erzielten wir keine reproduzierbaren Werte, da wahrscheinlich der in der Röhre auftretende Druck die Ergebnisse fälscht.

Tab. III, Fig. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ionisation zwischen 5 und 25° C bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und einer P-Oberfläche von 50 cm². Wir fanden eine Zunahme der Ionisation mit der Temperatur.

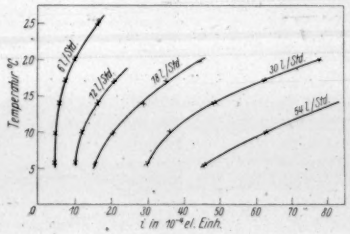


Fig. 4.

Auch die P-Oberfläche ist eine Funktion der Größe der Ionisation. Vgl. Tab. IV, Fig. 5. Mit steigender P-Oberfläche steigt sie bis zu einem Maximum, von dem an sie konstant bleibt.

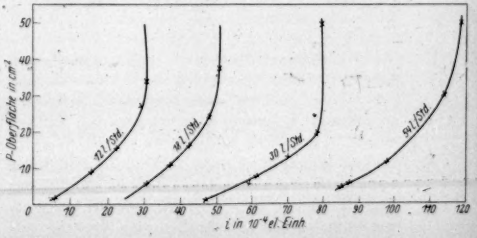


Fig. 5.

Tabelle V.

Nr.	Zeit in Sekunden für den Spannungsabfall von 70 Volt		i in elektrostatischen Einheiten		Ionenzahl pro cm³	
	Versuch	Blindversuch	Versuch	Blindversuch	Versuch	Blindversuch
1	2316	1980	$8{,}05 \cdot 10^{-5}$	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{3}$	$2{,}0 \cdot 10^{3}$
2	2496	2171	$7{,}48 \cdot 10^{-5}$	$8{,}60 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$	$1{,}8 \cdot 10^{3}$
3	2378	2387	$7{,}85 \cdot 10^{-5}$	$7{,}82 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{3}$	$1{,}7 \cdot 10^{3}$
4	2097	2301	$8{,}90 \cdot 10^{-5}$	$8{,}11 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{3}$	$1{,}7 \cdot 10^{3}$
5	2501	2571	$7{,}46 \cdot 10^{-5}$	$7{,}26 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$

Von hier ab haben wir mit P-Dampf gesättigte Gase. Um vollständige Sättigung zu erreichen, wurde zu allen Versuchen mindestens 40 bis 50 cm² P-Oberfläche verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug bei unseren Versuchen 12, 18, 30, 54 l/Std., die Temperatur 20,0° C.

b) Ionisationsmessungen in Sauerstoff. Es wurden Ionisationsmessungen in feuchtem und getrocknetem Sauerstoff ausgeführt. In feuchtem strömendem Sauerstoff ist bei 20,0° C keine Steigerung der Ionisation gegenüber der atmosphärischen Luft bemerkbar. Versuchsanordnung S. 93 f., Geschwindigkeit des Gasstromes = 30 l/Std., P-Oberfläche = 50 cm². Tab. V gibt die gefundenen Ionisationswerte wieder. Zur Kontrolle wurden Blindversuche mit reiner Luft (ohne P) gemacht, die jeweils zwischen zwei Messungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Blindversuche (s. Tab. V) stimmen mit den erhaltenen Daten der Hauptversuche überein, so daß daraus folgt, daß in reinem Sauerstoff von 20,0° C bei Anwesenheit von P und Wasserdampf keine Ionenbildung vorhanden ist.

Entfernen wir jedoch durch Überleiten von trockenem Sauerstoff über P den Wasserdampf allmählich, so nehmen wir eine ständige Zunahme der Ionisation mit dem Grade der Trockenheit wahr (s. Tab. VI). In den ersten 75 Minuten fanden wir ein verhältnismäßig langsames Ansteigen, bis zwischen 75 und 100 Minuten Durchleitungsdauer eine sprungartige Zunahme erfolgt. In diesem Augenblicke treten dichte weiße nichtleuchtende Nebel auf. — Versuchsanordnung, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, P-Oberfläche wie Tab. V.

In trockenem Sauerstoff und trockenem P findet eine starke Ionisation und Nebelbildung, jedoch kein Leuchten, statt. Tab. VII. Versuchsanordnung, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, P-Oberfläche s. Tab. V.

Der Wert 10 der Tab. VI stimmt mit denen von Tab. VII gut überein, so daß wir als Zeichen der Beendigung des Trocknungsprozesses, d. h. der weitgehenden Abwesenheit von Wasserdampf die weißen nichtleuchtenden Nebel beobachten können. Daraus läßt sich die reaktionshemmende Wirkung des Wasserdampfes erkennen.

Tabelle VI.

Nr.	Ausführen des Versuches nach Min.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostatischen Einheiten	Ionenzahl pro cm³
1	5	2497	$7{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$
2	10	1909	$9{,}78 \cdot 10^{-5}$	$2{,}1 \cdot 10^{3}$
3	15	1221	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{3}$
4	20	1166	$1{,}60 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{3}$
5	25	915,8	$2{,}04 \cdot 10^{-4}$	$4{,}3 \cdot 10^{3}$
6	30	849,0	$2{,}20 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7 \cdot 10^{3}$
7	50	458,2	$4{,}07 \cdot 10^{-4}$	$8{,}6 \cdot 10^{3}$
8	60	316,2	$5{,}90 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{4}$
9	75	199,5	$9{,}36 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{4}$
10	100	3,0	$6{,}22 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{6}$

Tabelle VII.

Nr.	Zeit in Sek. für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektrostatischen Einheiten	Ionenzahl pro cm³
1	3,2	$5{,}83 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{6}$
2	3,1	$6{,}02 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{6}$
3	3,0	$6{,}22 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{6}$
4	3,4	$5{,}49 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{6}$
5	3,6	$5{,}18 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1 \cdot 10^{6}$

c) Ionisationsmessungen bei Gegenwart von Isopren, Zyklohexen, Zyklohexan und Benzolluftmischungen. Diese Stoffe, die das Leuchten des P in bestimmten Konzentrationen der Luft zugegeben bei bestimmter Temperatur und Druck unterbinden[1]) (sogenannte reaktionshemmende Stoffe oder kurz Gifte) wurden mit Luft gemischt, der Prozentgehalt an Gift interferometrisch ermittelt und nach Versuchsanordnung S. 93 f. Ionisationsmessungen ausgeführt. Strömungsgeschwindigkeit 30 l/Std. Temperatur 20,0° C. P-Oberfläche 50 cm².

1) Tausz-Görlacher, Zeitschr. anorg. Chem. **190**, 95, 1930.

Tabelle VIII.

Nr.	Proz.-Gehalt an Gift	Zeit für den Spannungsabfall von 70 Volt	i in elektr. Einh.	Ionenzahl pro cm³
	Isopren			
1	0,056	5560	$3{,}33 \cdot 10^{-5}$	$7{,}1 \cdot 10^{2}$
2	0,255	7055	$2{,}65 \cdot 10^{-5}$	$5{,}6 \cdot 10^{2}$
3	0,418	8349	$2{,}24 \cdot 10^{-5}$	$4{,}7 \cdot 10^{2}$
4	0,730	8419	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$	$4{,}7 \cdot 10^{2}$
	Zyklohexen			
5	0,215	139,2	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{4}$
6	0,313	844,8	$2{,}21 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7 \cdot 10^{3}$
7	0,64	1832	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{3}$
8	1,12	3073	$6{,}14 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{3}$
9	1,93	4617	$4{,}04 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^{2}$
10	3,27	6909	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	$5{,}9 \cdot 10^{2}$
	Zyklohexan			
11	3,99	1053	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{3}$
12	6,47	1102	$1{,}69 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{3}$
13	7,44	3600	$5{,}19 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{3}$
14	11,04	4861	$3{,}84 \cdot 10^{-5}$	$8{,}1 \cdot 10^{2}$
	Benzol			
15	8,87	2443	$7{,}64 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{3}$
16	10,92	4007	$4{,}66 \cdot 10^{-5}$	$9{,}9 \cdot 10^{2}$

Wir fanden, daß bei stark reaktionshemmenden Stoffen (Isopren, Zyklohexen) eine kleinere Ionisation auftritt als bei schwach wirkenden Stoffen (Zyklohexan, Benzol). Auch die Konzentration an Gift ist eine Funktion der Ionisation. Mit steigender Giftkonzentration fällt die Ionisation. Weitere quantitative Schlüsse bleiben späteren Forschungen vorbehalten.

5. Zusammenfassung.

Die Stärke der Ionisation der Phosphorluft ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Phosphoroberfläche. In feuchtem Sauerstoff findet keine Steigerung der Ionisation gegenüber atmosphärischer Luft statt. In trockenem dagegen tritt starke Ionisation und Nebelbildung ohne Leuchten auf. Bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe wird die Ionisation der Phosphorluft erniedrigt.

(Mitteilung aus dem Erdölforschungslaboratorium des Instituts für chemische Technik der Technischen Hochschule in Karlsruhe/B.)

(Eingegangen 5. September 1930.)

Zur Methodik der Ionenzählung in der freien Atmosphäre.

Von Yo Itiwara.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz Nr. 75.)

1. Seit den grundlegenden Untersuchungen von H. Ebert verwendet man zur Bestimmung der Ionendichte in der freien Atmosphäre den Aspirationszylinderkondensator, kurz Zählrohr genannt.

Durch einen Zylinderkondensator von der Kapazität C, dessen Innenelektrode auf eine Spannung V gegen das geerdete Außenrohr geladen ist, wird Luft durchgesaugt. Die Ionen der durchgesaugten Luft werden ganz oder zum Teil durch das Feld im Zylinderkondensator gegen die Innen- bzw. Außenelektrode getrieben und geben dort ihre Ladung ab. Ist die Innenelektrode isoliert und mit einem Elektrometer verbunden, so läßt sich aus dem am Elektrometer gemessenen Spannungsabfall die von den Ionen abgegebene Ladung messen. Nimmt man an, daß ein Ion in der Luft ein Elementarquantum trägt, wie das mit großer Annäherung auch bei den großen Ionen zutreffen dürfte, so ergibt sich aus dem mit dem Elektrometer gemessenen Entladestrom i durch Division mit dem Elementarquantum ε die Zahl der angewanderten Ionen.

Ist W die „Fördermenge", d. h. das pro Sekunde durch den Kondensator hindurchgesaugte Luftquantum, so ist $\frac{i}{\varepsilon W}$ die Zahl der pro cm³ durchgesaugter Luft abgefangenen Ionen. Ist das Feld so stark, daß bei gegebener Fördermenge sämtliche Ionen abgefangen werden, dann ist $\frac{i}{\varepsilon W} = n$ die Ionendichte.

Die Theorie des Ebertschen Zählrohres ist so oft in der Literatur behandelt, daß auf sie verwiesen werden kann[1]). Aus dieser Theorie läßt sich leicht folgendes ableiten.

Die Wirkungsweise eines Zählrohres ist durch drei Größen charakterisiert, seine Kapazität C, Spannung V und Fördermenge W; diese drei Größen bestimmen auch einen Grenzwert k^* der Ionenbeweglichkeit in dem Sinne, daß Ionen der eintretenden Luft, deren Beweglichkeit $k \geqq k^*$ ist, sämtlich abgefangen werden, während von den Ionengattungen, deren Beweglichkeit $k < k^*$ ist, nur ein Bruchteil, nämlich $\frac{k}{k^*}$ abgefangen wird. Der oben erwähnte Grenzwert

1) Siehe z. B. H. Benndorf, Atmosphärische Elektrizität, Handbuch d. Experimentalphysik, **25** I, 328 oder E. Schweidler, Luft-Elektrizität, Einführung i. d. Geophysik II, Berlin 1929.

der Beweglichkeit berechnet sich nach der Theorie zu $k^* = \frac{W}{4\pi CV}$.

Bezeichnen wir die Dichte der Ionen einer Gattung, deren Beweglichkeit zwischen k und $k + dk$ liegt, mit $n\,dk$, so läßt sich der oben angegebene Sachverhalt in folgender Weise niederschreiben:

$$\frac{i}{\varepsilon W} = \int_{k^*}^{\infty} n\,dk + \frac{1}{k^*}\int_{0}^{k^*} n k\,dk. \qquad (1)$$

Wählt man die charakteristischen Konstanten C, V, W des Zählrohres so, daß der zweite Summand der rechten Seite von Gleichung (1) gegen den ersten zu vernachlässigen ist, dann ergibt sich die Ionendichte aller Ionen, deren Beweglichkeit $k \geqq k^*$ ist:

$$n_{k^*}^{\infty} = \int_{k^*}^{\infty} n\,dk = \frac{i}{\varepsilon W}. \qquad (2)$$

Will man sämtliche in der Luft vorhandenen Ionen, die kleinen und die großen abfangen, so muß k^* genügend klein gewählt werden, was durch kleines W und großes $C \cdot V$ erreicht werden kann und bekanntlich zuerst von P. Langevin zum Nachweis der großen Ionen verwendet worden ist.

2. Die Ionenzählrohre können auf zweierlei Weise verwendet werden. Nach der Entlademethode: Die Ladungsabnahme der aufgeladenen mit dem Elektrometer verbundenen Innenelektrode wird gemessen. Nach der Auflademethode: Die Aufladung der mit dem Elektrometer verbundenen, anfänglich geerdeten Innenelektrode wird gemessen.

Die Anwendung der Entlademethode hat den Nachteil, daß man wegen des hohen Potentiales, das zum Abfangen der großen Ionen nötig ist, ein unempfindliches Elektrometer verwenden muß, was eine große Meßdauer erfordert, um gut meßbare Ladungsabnahmen zu erhalten.

Es ist daher begreiflich, daß P. Langevin sowie seine Nachfolger z. B. A. Gockel[1]), P. J. Mac Laughlin[2]), V. F. Hess[3]), H. Israel[4]), K. Kähler[5]) sich der Auflademethode bedienten, da hier ein empfindliches Elektrometer verwendet werden kann und die Meßdauer nur auf wenige Minuten erstreckt zu werden braucht.

Bei Versuchen, die ich mit dieser Auflademethode angestellt habe, hat es sich jedoch gezeigt, daß hier eine neue Fehlerquelle auftaucht, die wiederholt übersehen worden ist und zu irrigen Deutungen der Meßresultate geführt hat, wie weiter unten ausgeführt wird.

Auf diese Fehlerquelle aufmerksam zu machen und ihren Einfluß auf die Messungen zu untersuchen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Ursprünglich hatte ich auf Anregung von Professor V. F. Hess die Absicht, in Kroisbach, in der waldigen Umgebung von Graz, eine längere Meßreihe der großen und kleinen Ionen durchzuführen. Zu diesem Zweck stellte mir Professor Hess sein Zählrohr für die großen Ionen, das, wie er mir mitteilt, genau dem Gockelschen nachgebildet war und das er bei seinen Messungen auf Helgoland verwendet hatte, zur Verfügung, wofür ich ihm besonderen Dank schulde.

Um mit den Apparat umgehen zu lernen, machte ich aber zunächst eine Reihe von Messungen im Physikalischen Institut der Universität Graz, darunter auch auf Wunsch von Professor H. Benndorf solche im Keller des Institutes. Es wurde mit dem Gockelschen Zählrohr die Gesamtzahl der kleinen und großen Ionen pro cm³, $n + N$, und gleichzeitig mit dem Ebertschen Ionenzähler die Dichte der kleinen Ionen n gemessen.

Bei diesen Versuchen ergaben sich nun mitunter sehr merkwürdige Resultate. Z. B. kam es wiederholt vor, daß die mit dem Ebertschen Ionenzähler gemessene Ionendichte größer war als die mit dem Gockelschen Zählrohr gemessene und zwar um Beträge, die weit über die Fehlergrenze der Messung hinausgingen. Das machte mich stutzig und ich suchte nach den Ursachen dieses merkwürdigen Verhaltens. Nach einigen falschen Vermutungen ergab sich folgende einfache Erklärung:

Da das Außenrohr des Zählrohres aufgeladen war (meistens auf + oder − 430 V), ist an der Eintrittsstelle des Luftstromes ein elektrisches Feld vorhanden, welches so gerichtet ist, daß es die Ionen, die an der Innenelektrode des Zählrohres abgefangen werden sollen, am Eintritt in das Zählrohr zu hindern sucht. Die Folge davon ist, daß zumindestens ein Teil der kleinen Ionen nicht in den Zylinderkondensator eintritt und mit dem Apparat also nicht die Gesamtzahl der kleinen und großen Ionen, sondern nur ein Bruchteil davon ermittelt wird.

Wie aus den Ausführungen weiter unten sich ergeben wird, ist beim Gockelschen Zählrohr, bei der oben angegebenen Spannung das Feld gerade so beschaffen, daß alle kleinen Ionen am Eintritt gehindert werden, so daß mit dem Rohr statt der Gesamtzahl der Ionen, nur die der großen Ionen gemessen wird.

1) Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges. **54**, 1. Abh., 1917.
2) Theses Paris 1928.
3) Wiener Berichte IIa, **138**, 169, 1929.
4) Gerl. Beiträge **23**, 144, 1929.
5) Met. Zeitschr. **47**, 57, 1930.

Es ist sehr interessant und merkwürdig, daß das Vorhandensein dieser Fehlerquelle, das eigentlich so naheliegend ist, mir selbst und den anderen, die nach der Auflademethode gemessen haben, entgangen ist, obwohl W. F. G. Swann bereits vor langer Zeit darauf aufmerksam gemacht hat, daß das Erdfeld die Messungen mit dem Ebertschen Ionenzähler stark fälschen kann.

Im folgenden sollen nun die Versuche beschrieben werden, die ich angestellt habe, um die oben gegebene Erklärung experimentell nachzuweisen.

3. Zunächst wurde die Lage und Gestalt der Potentialniveauflächen in der Umgebung der Eintrittsstelle der Ionen in das Zählrohr mit einer Flammensonde festgelegt. Die Sonde bestand aus einem etwa 5 mm hohen Gasflämmchen, das am Ende einer 1 m langen Glasröhre, die kapillar ausgezogen war, brannte und war mit einem sehr dünnen Kupferdraht mit einem Fadenelektrometer verbunden. Das Außenrohr des Zählrohres war aufgeladen und zwar einmal auf 218 V, bei einer zweiten Messungsreihe auf 436 V. Beide Meßreihen ergeben innerhalb der Beobachtungsfehler identische Niveauflächen, so daß es genügt, eine anzuführen. Fig. 1a gibt ein Bild der Niveauflächen für den Fall, daß das Zählrohr auf 436 V aufgeladen ist, maßstabgetreu wieder. Fig. 1b stellt die Feldstärke in der Achse des Zählrohres in verschiedener Entfernung von der Eintrittsstelle des Luftstromes dar.

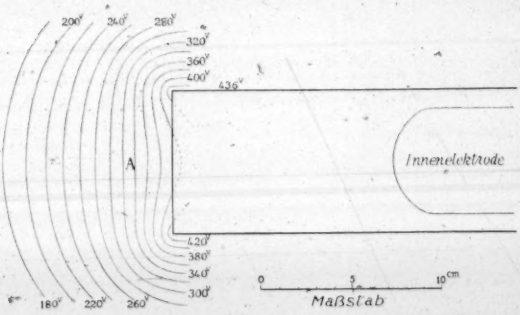


Fig. 1a.

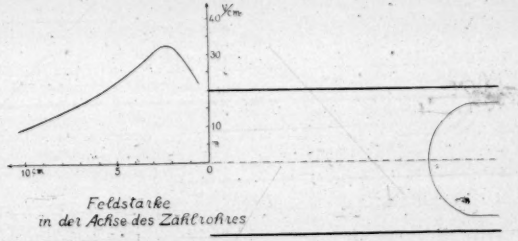


Fig. 1b.

Eigentlich hätte das Feld bei durchströmender Luft gemessen werden sollen; da der Luftstrom aber den Referenzpunkt der Flammensonde in unkontrollierbarer Weise verändert hätte, habe ich mich darauf beschränkt, mit einer kleinen Tropfsonde mich davon zu überzeugen, daß die Lage der Niveauflächen bei ruhender und strömender Luft nicht verschieden ist, sich also keine merklichen Raumladungen ausbilden.

Denken wir uns etwa in den Punkt A (Fig. 1a), indem die Feldstärke $\mathfrak{E}$ herrscht, ein positives Ion von der Beweglichkeit k gebracht, so würde es durch den Luftstrom allein mit der Geschwindigkeit g nach rechts, durch das Feld aber mit der Geschwindigkeit $k\mathfrak{E}$ nach links getrieben. Solange $k > \frac{g}{\mathfrak{E}}$ kann ein in A befindliches Ion nicht in den Kondensator gelangen. Bei meinen Messungen war $g = 13$ cm/sec und $\mathfrak{E} = 33$ V/cm. Daraus berechnet sich ein Grenzwert von $k = 0{,}4 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec} \times \text{V}}$. Ionen mit einer Beweglichkeit größer als 0,4 können also unter keinen Umständen in das Zählrohr gelangen. Ob auch Ionen mit einer Beweglichkeit kleiner als 0,4 noch am Eintritt verhindert werden, läßt sich ohne weiteres nicht sagen, da sich die Bahnen die die Ionen unter Einfluß des Feldes und der Strömung einschlagen, nicht angeben lassen. Eine Überlegung zeigt nur, daß die Ionen ($k > 0{,}4$) überhaupt nicht in die Nähe der Rohrmündung gelangen können, sondern schon in erheblicher Entfernung davon seitlich abgedrängt werden.

Es muß also durch Versuche noch eigens festgestellt werden, welche Ionengattungen in das Zählrohr gelangen und mitgezählt werden.

4. Am einfachsten läßt sich eine solche Untersuchung durchführen, wenn man vor das Zählrohr einen Vorschaltkondensator bringt und mit diesem alle Ionen bis zu einer gewissen Beweglichkeitsgrenze herab abfängt.

Bewirkt das Vorschalten des geladenen Kondensators keine Änderung in der Ablesung am Zählrohr, dann ist dies ein Zeichen dafür, daß die Ionen, die der Vorschaltkondensator ab-

Tabelle I.

Datum	Zeit	N	N'	$\frac{N}{N'}$	Konstanten
18. VII.	15^h 40^m	1780			Spannung am Zählrohr $V = +436$ Volt
	46		1610	1,10	
	52	1760		1,05	
	58		1730	1,02	Spannung am V. K. $V' = 0$
	16 5	1760		0,89	
	11		2210	1,05	
	18	2900		0,93	
	26		4020	1,00	Empfindlichkeit des Elektrometers 0,027 V/Skt.
	33	5140		1,05	
	39		5730	0,99	
	47	6200		1,00	
	54		6680	1,00	
	17 1	7090		0,98	Meßdauer 3—4 Min.
	7		7800	0,95	
	13	7720		1,01	Fördermenge $W = 670$ cm³/sek
	23		7500	1,01	
	28	7440		1,02	Kapazität des Zählrohres samt Elektrometer $C = 213$ cm
	33		7130	1,00	
	38	6820		1,00	
	43		6520	1,00	
	50	6280		1,00	Kapazität des Vorschaltkondensators $C' = 3{,}3$ cm
	55		6040	1,01	
	18 0	5910		1,01	
	5		5610	1,01	
	10	5420		1,00	
	17		5240	1,00	
	22	5030		1,00	
	27		4850	0,99	
	33	4570		0,99	
	38		4370		
		Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}003 \pm 0{,}0072$			
21. VII.	11 13	3540			
	21		3580	0,97	
	27	3430		0,96	
	33		3560	0,99	
	39	3630		1,04	
	45		3420	1,01	
	51	3300		0,96	
	58		3490	0,97	
	12 4	3490		1,00	
	10		3520	0,96	
	17	3260		0,95	
	23		3350	1,00	
	29	3450		1,04	
	35		3300	0,99	
	41	3110		0,97	
	47		3100	0,99	
	53	3050		0,97	
	59		3160	0,99	
	13 5	3200		1,02	
	11		3140		
		Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 0{,}988 \pm 0{,}0064$			

Gesamtmittel von $\frac{N}{N'} = 0{,}997$

gefangen hat, auch bei dessen Abwesenheit nicht in das Zählrohr gelangt wären.

Wie schon oben erwähnt, war das von mir verwendete Gockelsche Zählrohr dasselbe Exemplar, das Professor V. F. Hess bei seinen Messungen auf Helgoland[1]) verwendet hatte. Der Zylinder-

1) V. F. Hess, Wiener Berichte **138**, 169, 1929. Gerlands Beitr. z. Geoph. **22**, 256, 1929.

Tabelle II.

Datum	Zeit	N	N'	$\frac{N}{N'}$	Konstanten
18. VII.	15h 43m	2850			
	50		2640	1,06	Spannung am Zählrohr
	56	2720		1,05	$V = +436$ Volt
	16 2		2540	1,04	
	8	2570		1,00	
	14		2580	1,01	Spannung am Vorschaltkondensator
	20	2640		1,00	$V' = -36{,}0$ Volt
	27		2720	1,00	
	34	2810		1,01	
	40		2830	1,03	Beweglichkeitsgrenze
	46	3040		1,03	$k_v^* = 0{,}45 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
	52		3090	1,06	
	58	3490		0,99	
	17 5		3940	1,05	
	10	4750		1,03	Empfindlichkeit des Elektrometers
	16		5250	0,96	0,027 Volt/Skt.
	23	5370		1,02	
	29		5330	0,98	
	35	5090		0,98	Meßdauer 4 Min.
	41		5100	0,98	
	46	4870		1,00	Fördermenge $W = 670$ cm³/Sek.
	55		4670	1,04	
	18 0	4850		1,02	Mittlere Zahl der kleinen Ionen
	6		4810	1,01	($k > 0{,}5$) mit dem Ebertschen Ionen-
	12	4880		1,01	zähler gleichzeitig gemesssen
	17		4860	1,00	$n_+ = 650$ pro cm³
	23	4840		1,00	
	29		4820	1,01	
	35	4890		1,00	
	42		4940		
		Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}013 \pm 0{,}0049$			
22. VII.	14 28	3380			
	34		3230	1,03	
	40	3260		1,04	
	45		3060	1,05	
	50	3170		0,98	
	57		3420	0,99	
	15 2	3600		1,03	
	8		3570	1,02	
	14	3680		1,00	
	19		3760	1,00	
	25	3860		0,98	Mittlere Zahl der kleinen Ionen
	31		4120	0,96	$\left(k > 0{,}6 \frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$ mit dem Ebert-
	37	4040		1,01	schen Ionenzähler gleichzeitig ge-
	43		3870	1,03	messen
	49	3940		1,00	$n_+ = 590$ pro cm³
	54		4050	0,99	
	16 0	4050		1,00	
	6		4060	1,00	
	11	4100		0,99	
	17		4220		
		Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}006 \pm 0{,}0055$			

Gesamtmittel von $\frac{N}{N'} = 1{,}010$

kondensator hatte folgende Abmessungen: Lichter Durchmesser des Außenrohres 7,8 cm, Länge desselben 120 cm. Die Innenelektrode bestand aus einem hohlen, dünnwandigen Messingzylinder von $L = 104$ cm Länge und 6 cm äußerem Durchmesser. Um wirbelfreie Strömung innerhalb des Kondensators zu sichern, war das vordere, dem Luftstrom zugekehrte Ende des Innen-

Tabelle III.

Datum	Zeit	N	N'	$\frac{N}{N'}$	Konstanten
31. VII.	$11^h\ 1^m$	5100			
	7		4960	1,07	Spannung am Zählrohr
	13	5480		1,08	$V = +436$ Volt
	18		5210	1,02	
	24	5160		1,00	Spannung am Vorschaltkondensator
	30		5080	1,04	$V' = -66{,}3$ Volt
	36	5410		1,04	
	45		5370	1,02	Beweglichkeitsgrenze
	51	5530		1,02	$k_v^* = 0{,}25\ \frac{\text{cm}}{\text{sek}}\ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
	57		5450	1,02	
	12 3	5560		1,04	Empfindlichkeit des Elektrometers
	8		5210	1,03	usw. siehe Tabelle II
	13	5180		1,03	
	20		4880	1,09	Mittlere Zahl der Kleinionen ($k > 0{,}5$)
	25	5470		1,10	mit dem Ebert-Zähler gleichzeitig
	31		5060	1,04	gemessen
	37	5070		1,02	$n_+ = 670$ pro cm^3
	43		4850	1,05	
	49	5160		1,04	
	54		5100		

Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}042 \pm 0{,}0063$

zylinders mit einer aufgelöteten Messingkugelkalotte versehen, während das hintere Ende einfach gerade abgeschnitten war. Der ganze Innenzylinder wurde von zwei durch Bernsteinisolatoren hindurchtretende Messingstifte von 2 mm Dicke getragen. Einer derselben führte zu dem Elektrometer. Als Elektrometer wurde ein Lutzsches Einfadeninstrument verwendet. Die Kapazität des Zählrohres samt Elektrometer betrug 213 cm[1]). Die Luft wurde mittelst eines Ebertschen Aspirators durch den Kondensator gesaugt, ich arbeitete stets mit einer Fördermenge $W = 40$ l/min $= 670\ \text{cm}^3/\text{sec}$.

Der Vorsteckkondensator (V. K.) bestand aus einem Eisenrohr von 80 cm Länge und hatte

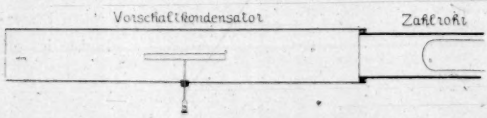


Fig. 2.

einen inneren Durchmesser von 10 cm; er war durch einen Hartgummiring isoliert auf das Zählrohr aufzusetzen. Die Innenelektrode des Vorschaltkondensators bestand aus einem 15 cm langen Messingrohr von 1 cm äußeren Durchmesser. Das Außenrohr des Vorschaltkondensators war dauernd zur Erde abgeleitet. Fig. 2 gibt Vorschaltkondensator und Zählrohr maßstabgetreu wieder.

Die erste Aufgabe war nun die, zu untersuchen, ob ein Aufstecken des V. K., ohne daß er geladen war, die Angaben des Zählrohres beeinflußt. Daß dies nicht der Fall war, geht aus den untenstehenden Zahlen hervor. Es wurde abwechselnd eine Zählung mit und eine ohne V. K. gemacht. Da sich die Ionenzahlen, obwohl die Messung im Zimmer vorgenommen wurde, oftmals stark mit der Zeit änderten, mußte eine größere Anzahl von Messungen vorgenommen und zur Mittelbildung verwendet werden. Tabelle I enthält die Versuchsresultate.

N bedeutet in Tabelle I die mit dem Zählrohr gemessenen Ionenzahlen, wenn kein V.K. vorhanden war, N' die Ionenzahlen, die sich bei vorgeschaltetem Kondensator ergaben, wenn beide Belegungen des Kondensators geerdet waren. Aus dem Mittelwert von $N/N' = 1{,}00$ ersieht man, daß das Vorhandensein des V. K. ohne Einfluß auf die Messung ist.

5. Nachdem dies sichergestellt war, wurde nunmehr mit aufgeladenem V. K. gearbeitet, um Ionen bis zu einer angebbaren Beweglichkeitsgrenze k_v^* herab abzufangen, und zwar wurde jetzt abwechselnd mit ungeladenem und geladenem V. K. gemessen.

1) Die auf Seite 189 der oben zitierten Arbeit für die Kapazität angegebene Zahl von 514 cm beruht nach freundlicher Mitteilung von Prof. Hess auf einem Irrtum, diese Zahl bezog sich nämlich auf einen bei Vorversuchen verwendeten Kondensator von anderen Dimensionen.

Tabelle IV.

Datum	Zeit	N	N'	$\frac{N}{N'}$	Konstanten
19. VII.	$14^h\ 50^m$	3220			
	57		3170	1,00	Spannung am Zählrohr $V = +436$ Volt
	15 3	3120		1,01	
	9		3000	1,01	
	15	2920		0,98	Spannung am Vorschaltkondensator $V' = -106$ Volt
	21		2940	1,02	
	27	3050		1,02	
	33		3040	1,00	Beweglichkeitsgrenze
	39	3020		1,01	$k_v^* = 0{,}15 \frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
	45		2930	1,04	
	50	3090		1,01	
	56		3080	0,99	Empfindlichkeit des Elektrometers usw. siehe Tabelle II
	16 2	2990		0,99	
	9		2960	1,01	
	15	3000		1,01	Mittlere Zahl der Kleinionen ($k > 0{,}1$) mit dem Ebert-Zähler gleichzeitig gemessen
	21		2980	1,01	
	27	3010		1,02	
	33		2900	1,04	$n_+ = 760$ pro cm³
	38	2990		1,01	
	45		3040		
		Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}010 \pm 0{,}0033$			
25. VII.	10 50	5570			
	55		5210	1,06	
	11 2	5450		1,03	
	7		5360	1,00	
	13	5270		1,02	
	19		5000	1,05	
	25	5200		1,06	
	30		4810	1,07	
	36	5050		1,04	
	42		4870	1,02	
	48	4870		1,03	Mittlere Zahl der kleinen Ionen ($k > 0{,}1$) mit dem Ebertschen Ionenzähler gleichzeitig gemessen
	53		4590	1,03	
	59	4590		1,02	
	12 5		4420	1,02	$n_+ = 790$ pro cm³
	10	4400		1,02	
	16		4190	1,07	
	22	4530		1,08	
	28		4230	1,05	
	33	4360		1,05	
	40		4080		
		Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}040 \pm 0{,}0048$			

Gesamtmittel von $\frac{N}{N'} = 1{,}025$

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen II—V aufgenommen. N bedeutet jetzt die Ionenzahlen bei ungeladenem, N' die bei geladenem V. K. Bei gegebener Fördermenge W und gegebener Spannung des V. K. berechnet sich jetzt die Beweglichkeitsgrenze k_v^* bis zu der herab alle Ionen vom V. K. abgefangen werden, nach der oben angegebenen Formel $k_v^* = \frac{W}{4\pi C' V'}$; außerdem fängt der V. K. von den schwerer beweglichen Ionen noch einen Bruchteil $\frac{\bar{k}}{k_v^*}$ ab, wobei $\bar{k}$ eine mittlere Beweglichkeit jener Ionengruppen bedeutet, die eine kleinere Beweglichkeit als k_v^* besitzen.

Bei den Versuchen, die in Tabelle II wiedergegeben sind, betrug die Beweglichkeitsgrenze $k_v^* = 0{,}45 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec V}}$, d. h. der V. K. fing alle kleinen Ionen ab. Trotzdem wurde die im Zählrohr gemessene Ionenzahl im Mittel nur um 1 Proz. verringert. Diese Verringerung um

Tabelle V.

Datum	Zeit	N	N'	N/N'	Konstanten
23. VII.	$10^h\ 49^m$	2920			Spannung am Zählrohr $V = +436$ Volt
	54		2510	1,14	
	0	2810		1,13	
	6		2480	1,13	Spannung am V. K. $V' = +436$ Volt
	11	2820		1,13	
	17		2490	1,12	
	23	2760		1,13	Beweglichkeitsgrenze $k_v^* = 0{,}037\ \frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
	30		2380	1,12	
	36	2580		1,10	
	42		2320	1,10	
	48	2510		1,09	Empfindlichkeit des Elektrometers usw. siehe Tabelle II
	54		2300	1,10	
	12 0	2530		1,12	
	6		2230	1,13	Mittlere Zahl der Kleinionen ($k > 0{,}5$) mit dem Ebert-Zähler gleichzeitig gemessen $n_+ = 760$ pro cm^3
	12	2500		1,09	
	17		2360	1,04	
	23	2420		1,05	
	29		2240	1,08	
	35	2400		1,09	
	41		2170		

Mittelwert von $\frac{N}{N'} = 1{,}105 \pm 0{,}0067$

1 Proz. findet vollständig ihre Erklärung, wenn man annimmt, daß die mittleren (wenn vorhanden) und großen Ionen, die vom V. K. durchgelassen werden, eine durchschnittliche Beweglichkeit $k = 0{,}004$ besitzen. Der V. K. fängt eben dann 1 Proz. der mittleren und großen Ionen ab. Durch diesen Versuch ist also erwiesen, daß die kleinen Ionen überhaupt nicht in das Zählrohr gelangen, denn andernfalls müßte die Verringerung der Ionenzahl durch Ladung des V. K. 16 Proz. betragen, was der Anzahl der vorhandenen kleinen Ionen ($n_+ = 650$) entsprochen hätte.

Die weiteren Versuche (Tabelle III—V), die mit höheren Spannungen des V. K. gemacht sind, ergeben durchaus Resultate, die die obige Schlußfolgerung bestätigen. In Tabelle VI sind

Tabelle VI.

Tabelle	k_v^*	$\bar{k}/k_v^*$	$\frac{N-N'}{N'}$
II	0,45	0,009	0,010
III	0,25	0,016	0,042
IV	0,15	0,027	0,025
V	0,037	0,108	0,105

für die 4 Versuchsreihen der Tabelle II—V die Werte von k_v^*, ferner der sich rechnungsmäßig ergebende Bruchteil $\bar{k}/k_v^*$ der mittleren und großen Ionen, die vom V. K. abgefangen werden unter der Annahme, daß $\bar{k} = 0{,}004$ beträgt und schließlich der experimentell gefundene Bruchteil, um den die Ionenzahlen durch Ladung des V. K. verringert worden sind, enthalten. Die Übereinstimmung der vorletzten und letzten Kolonne ist eine sehr gute, nur die Versuchsreihe III ergibt eine kleine Abweichung, die bei der geringen Zahl von Messungen rein zufälliger Natur sein kann.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also mit voller Sicherheit, daß in dem von mir untersuchten Zählrohr nur Ionen gezählt werden, deren Beweglichkeit kleiner als rund 0,5 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec V}}$ ist, wenn die Fördermenge $W = 670$ cm^3/sec und die angelegte Spannung 436 V beträgt. Durch einen glücklichen Zufall erweist sich also das von Hess benutzte Gockelsche Zählrohr als ein Meßinstrument, das direkt die Zahl der großen Ionen (wenn vorhanden, auch die der mittleren) bestimmen läßt. Wie es in dieser Beziehung mit den Zählrohren von Laughlin, Israel und Kähler steht, müßte eigens untersucht werden. Israel ist ja von vornherein darauf ausgegangen, nur die Zahl der großen Ionen zu bestimmen und hat deshalb einen Vorschaltkondensator angebracht, der die kleinen Ionen abfängt. Es ist aber leicht möglich und ist zu vermuten, daß auch ohne diesen Vorschaltkondensator das Israelsche Zählrohr, ähnlich wie das von Hess benutzte Gockelsche, nur die großen Ionen zählt.

Tabelle VII.

Nr.	Datum 1928	$\bar{\vartheta}$ (sek)	$\bar{\beta} = \frac{1}{\bar{\vartheta}}$ (sek^{-1})	Kleinionen		Großionen		Z
				n_+	n_-	N_+	N_-	
28	24. VIII.	39	$25{,}6 \times 10^{-3}$	345	324	1990 (1640)	2140 (1820)	7800
35	29.	90	11,1	426	334	2030 (1600)	2570 (2240)	3000
42	3. IX.	133	7,5	756	558	1170 (415)	2080 (1517)	9500
44	4.	22	45,4	220	267	1700 (1480)	1780 (1510)	6300
46	6.	28	35,7	348	473	1610 (1260)	1240 (770)	5900
48	7.	47	21,2	513	455	1770 (1260)	1910 (1450)	3500
	Mittelwert		24,4	435	402	1712 (1276)	1953 (1554)	6000
				$n = 418$		$N = 1833$ (1414)		

6. Zum Schlusse seien nur ein paar Worte darüber gestattet, inwieweit die von Professor Hess aus seinen Helgoländer Messungen gezogenen Schlüsse, soweit sie sich auf die großen Ionen beziehen, jetzt einer Abänderung bedürfen.

In seiner oben zitierten Arbeit hat Hess auf Seite 220 und 221 in Tabellenform eine übersichtliche Darstellung seiner Helgoländer Messungen gegeben. Die großen Ionen sind nur gemessen in den Versuchen 20, 28, 35, 36, 39, 42, 44, 46 und 48. Davon scheiden noch aus: Nr. 20, weil nur die positiven N bestimmt wurden, sowie Nr. 36 und 39, weil die Angaben über die Zahl der großen Ionen unsicher sind. Ich habe nun in Tabelle VII die uns interessierenden Werte noch einmal zusammengestellt und gleich die korrigierten Werte für N eingesetzt. Die von Hess angegebenen Werte von N sind in Klammern beigefügt.

In dieser Tabelle bedeutet $\bar{\vartheta}$ die experimentell bestimmte mittlere Lebensdauer der kleinen Ionen, $\bar{\beta}$ die Verschwindungskonstante $\bar{\beta} = 1/\bar{\vartheta}$, n_+ bzw. n_- die gemessene Zahl der kleinen positiven und negativen Ionen, N_+, N_- die gemessene Zahl der positiven und negativen großen Ionen, (N_+), (N_-) die von Hess dafür berechneten Werte, Z die Zahl der mit dem Aitkenschen Kernzähler gemessenen Kernzahl pro 1 cm^3, von der vorausgesetzt wird, daß sie gleich $Z = N_0 + 2N$, wo N_0 die Zahl der ungeladenen Kerne und $N = \frac{N_+ + N_-}{2}$ bedeutet.

Um seine Messungsresultate mit denen von J. J. Nolan und dessen Mitarbeitern zu vergleichen, hat Hess sowohl das Verhältnis N_0/N berechnet als auch den Wiedervereinigungskoeffizienten η_2 zwischen kleinen und großen Ionen nach der Formel $\eta_2 = \frac{\beta - an}{2N}$ unter der Annahme, daß der Wert des Wiedervereinigungskoeffizienten a der kleinen Ionen $1{,}6 \times 10^{-6}$ cm^3/sec beträgt.

Setzt man nun in obige Ausdrücke die Mittelwerte der Größen ein, die sich aus Tabelle VII ergeben, so erhält man für $N_0/N = 1{,}27$ und für $\eta_2 = 6{,}5 \times 10^{-6}$, während Hess für diese Größen berechnet 2,24 und $8{,}5 \times 10^{-6}$. Die von Nolan angegebenen Werte[1]) sind $N_0/N = 1{,}28$ und $\eta_2 = 6{,}4 \times 10^{-6}$.

Wenn auch diese außerordentlich gute Übereinstimmung möglicherweise nur ein Zufall ist, so zeigt sich doch, daß die Resultate der Messungen von Hess durchaus mit den Nolanschen Resultaten in Einklang stehen.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Graz ausgeführt, und es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Professor Hans Benndorf meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht, sowie für zahlreiche Ratschläge und die Beihilfe zur Niederschrift dieser Arbeit, die mir bei meiner mangelhaften Beherrschung der deutschen Sprache, allein nicht gelungen wäre. Ebenso danke ich Herrn stud. phil. Ludwig Domorazek für manche Hilfe, die er mir geleistet hat.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß bei Ionenzählrohren, die dazu bestimmt sind, die Gesamtzahl der in der freien Atmosphäre vorhandenen kleinen und großen Ionen zu messen, wenn man sie nach der Auflademethode verwendet, d. h. die äußere Elektrode des Zylinderkondensators auf einem konstanten Potential hält und die Aufladung der anfänglich geerdeten Innenelektrode mißt, nicht, wie man bisher angenommen hat, die Gesamtzahl der Ionen gemessen wird, sondern nur ein Bruchteil davon. Die Ursache dieser Erscheinung ist der Umstand, daß die geladene Außenelektrode ein Feld an der Eintrittstelle

1) Proc. Irish Acad. **37**, A, 1, 1925.

der Ionen erzeugt, das bewirkt, daß ein gewisser Bruchteil der Ionen am Eintritt in den Meßapparat gehindert wird.

Insbesondere wird experimentell nachgewiesen, daß das Zählrohr, welches von A. Gockel angegeben und von V. F. Hess bei seinen Helgoländer Messungen verwendet wurde, nur die großen Ionen zählt. Durch diese Feststellung erfahren einige Messungsresultate von V. F. Hess eine Korrektur, die bewirkt, daß die Übereinstimmung seiner Resultate mit denen, die J. J. Nolan und seine Mitarbeiter erhalten haben, eine viel bessere wird.

Graz, August 1930.

(Eingegangen 11. September 1930.)

Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit des Herrn Yo Itiwara.

Von V. F. Hess.

Da ich zur Zeit des Abschlusses dieser Arbeit von Graz abwesend war und nunmehr, nachdem Herr Itiwara Graz verlassen hat, keine Möglichkeit zu einer mündlichen Aussprache gegeben erscheint, kann ich nicht umhin, zur vorstehenden Arbeit einige Bemerkungen anzufügen.

Der von Herrn Itiwara gefundene Effekt ist zweifellos für die Schwerionenzählung von Wichtigkeit. Ob er quantitativ stets in dem Maße wirksam ist, wie es nach den Messungen des Herrn Itiwara den Anschein hat, möchte ich aber doch noch bezweifeln. Bei der Aufstellung des Gockelschen Zählrohres in Helgoland ist z. B. die Feldverteilung in der Nähe der Rohrmündung durch die unmittelbare Nähe des umgebenden (geerdeten) Fensterrahmens der Beobachtungshütte verändert gewesen, so daß das Feld vor der Rohrmündung schwächer gewesen sein dürfte. — Herrn Itiwaras stichprobenartiger Versuch über die Gleichheit der Feldverteilung bei ruhender und bei strömender Luft kann mich ferner nicht überzeugen, daß sich nicht doch Raumladungen in der Verlängerung der Rohrachse unmittelbar vor dem Zählrohr anhäufen können. Endlich erscheint mir der Zimmerversuch noch nicht überzeugend, weil z. B. bei den Helgoländer Beobachtungen die turbulente Luftbewegung im Fenster ja doch einem Teil der Leichtionen den Eintritt in das Zählrohr selbst erleichtert haben dürfte. — Im ganzen glaube ich daher, daß die Versuche des Herrn Itiwara im Freien und in abgeänderter Form wiederholt werden sollten.

Was die Rückwirkung des beobachteten Effekts auf meine Ionisierungsbilanzberechnungen anlangt, so betone ich, daß die von Herrn Itiwara aus meinen Messungen errechnete bessere Übereinstimmung des Verhältnisses der Zahl der ungeladenen Kerne zu der der Schwerionen eines Vorzeichens $N_0/N = 1{,}27$ mit dem von Nolan, Boylan und Sachy für Zimmerluft erhaltenen Werte 1,28 reiner Zufall ist. Die späteren zahlreichen Messungen von J. J. Nolan zusammen mit P. J. Nolan (Gerl. Beitr. z. Geoph. **25**, 414—428, 1930) für Freiluft ergeben wiederum unzweifelhaft starke Schwankungen dieser Verhältniszahl. Der Mittelwert liegt aber bei 2,2 und dieser Wert stimmt mit dem von mir auf Helgoland direkt gefundenen Werte 2,24 besser überein als der von Herrn Itiwara aus meinen Messungen berechnete Wert. Im übrigen betone ich, daß meine Berechnungen der Ionisierungsbilanz der Luft über Helgoland und über dem freien Meere durch die Untersuchungen des Herrn Itiwara in keiner Weise berührt werden. Denn für die eigentlichen Bilanzberechnungen verwendete ich die Zahlen N_+ und N_-, die indirekt aus den Kernzählungen gewonnen sind und daher von etwaigen Fehlern bei der Großionenzählung gar nicht abhängen. Auch die Berechnung der Wiedervereinigungskoeffizienten η_2 zwischen großen und kleinen Ionen nach meiner „Methode 3" bleibt davon unberührt (vgl. Gerl. Beitr. z. Geoph. **22**, 299, 1929). Diese ergab

$$\eta_2 = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3/sec},$$

während die zwei ersten von der Großionenzählung abhängigen Methoden (ohne die Korrektur Itiwaras)

$$8{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ und } 6{,}0 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3/sec}$$

lieferten.

Lehrkanzel für Experimentalphysik an der Universität Graz, 30. Sept. 1930.

(Eingegangen 12. Oktober 1930.)

Über den kritischen Anisotropiepunkt ferromagnetischer Kristalle.

Von N. S. Akulov.

In ferromagnetischen Kristallen hängen die magnetischen Einflüsse auf physikalische Eigenschaften nicht von der Feldstärke unmittelbar, sondern lediglich von dem Vektor der Magnetisierung I ab. Es seien α, β, γ die Winkel zwischen I und den Hauptaxen des Kristalls. Man erhält dann für die Magnetisierungsarbeit bei *Fe*- und *Ni*-Einkristallen

$$\sigma_S - \sigma_{100} = 2K\,(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2) \quad (1)$$

für den Fall, daß die Richtung von I im Endzustand parallel dem Einheitsvektor

$$S \begin{cases} S_1 = \cos\alpha \\ S_2 = \cos\beta \\ S_3 = \cos\gamma \end{cases}$$

gerichtet ist, wie ich früher gezeigt habe[1]).

Hier ist

$$\sigma = \int_0^I H_p\, dI,$$

wo H_p die Komponente von H in Richtung von I bedeutet. Der Proportionalitätsfaktor K hängt bei isothermischen Magnetisierungsprozessen nur von dem Absolutwert der Intensität I ab.

Ebenso konnte ich nachweisen, daß man eine Formel der gleichen Gestalt auch für die relative Änderung $\frac{\delta R}{R}$ des elektrischen Widerstandes R unter dem Einfluß der Magnetisierung erhält, nämlich

$$\left(\frac{\delta R}{R}\right)_S - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100} = 2\varrho\,(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2). \quad (2)$$

Ebenso wie K hängt auch ϱ nur von dem Absolutwert I ab. Aus (2) folgt, daß, wenn für zwei kristallographisch verschiedene Magnetisierungsrichtungen S_1 und S_2 aber denselben Absolutwert I' der Magnetisierung die relative Änderung des Widerstandes dieselbe ist, d. h. $\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{S_1} = \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{S_2}$, dann $\varrho(I') = 0$ sein muß und infolgedessen

$$\left(\frac{\delta R}{R}\right)_S = \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100}$$

für beliebiges S. Der Kristall ist dann also für dieses I' isotrop. Man erhält damit folgende Regel: Wenn zwei Kurven für $\frac{\delta R}{R}$ als Funktionen von I, die sich auf zwei verschiedene Richtungen von S beziehen, sich schneiden, so müssen die Kurven auch für beliebiges S durch diesen Punkt gehen.

Da (1) und (2) dieselbe Gestalt haben, gilt diese Regel auch für σ als Funktion von I. Dabei kann man a priori noch nicht schließen, daß die beiden Isotropiepunkte $\varrho(I') = 0$ und $K(I'') = 0$, falls sie überhaupt existieren, zusammenfallen.

Betrachtet man jetzt die Beobachtungsresultate für Magnetisierungskurven, so sieht man zuerst, daß $K = 0$ nicht nur für eine bestimmte Magnetisierungsintensität I'' gilt, sondern für alle I zwischen Null und einem bestimmten Werte I_g. I_g bedeutet also die Grenze des Magnetisierungsbereichs $0 \leq I \leq I_g$, in welchem $K = 0$ und damit der Kristall energetisch isotrop ist. Da nämlich die Magnetisierungskurven für verschiedene S innerhalb der Grenzen der Messungsfehler in diesem Bereich zusammenfallen, so ist $\sigma = \int_0^I H_p\, dI$ von S unabhängig. Da K in diesem Bereiche Null ist, so verschwindet auch die Normalkomponente der Magnetisierung in diesem Bereich, so daß H_p dort gleich H ist.

Erst in dem Bereich $I_g < I < I_{\text{Sätt.}}$ (Anisotropiegebiet) ist der Kristall energetisch anisotrop ($K \neq 0$). Nach Messungen der Magnetisierungskurven von Gerlach[1]) und Honda[2]) kann man zwar nicht genau den Wert von I_g angeben, wohl aber sagen, daß

$$I_g = 850 \pm 70 \quad (3)$$

ist.

Da aber die Sättigung $I_{\text{Sätt.}} = 1720$ ist, so folgt genähert $I_g \cong \frac{I_{\text{Sätt.}}}{2}$. Auch für Nickelkristalle gilt ungefähr die Beziehung $I_g \cong \frac{I_{\text{Sätt.}}}{2}$.

Es ist interessant, daß die gleiche Eigenschaft: Isotropie für $I \leq I_g'$, Anisotropie für $I > I_g'$, wie man aus Beobachtungen von Webster[3]) schließen kann, auch für den elektrischen Widerstand gilt. Dabei folgt aus diesen Messungen für Eisen

$$I_g' = 800 \pm 20,$$

I_g' fällt also auch hier in den durch (3) bestimmten Bereich. Zur Illustration geben wir in der Figur die Resultate der Websterschen Messungen.

1) N. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **54**, 582, 1929; **59**, 254, 1930.

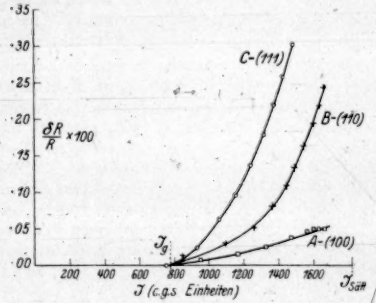
1) W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **38**, 828, 1926; E. Dußler und W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **44**, 279, 1927.

2) K. Honda und S. Kaya, Scienc. Rep. Tôhoscu Imp. Univ. (1) **15**, 721, Nov. 1926.

3) W. L. Webster, Proc. Royal Society **113**, 196, 1927.

Mit aller Vorsicht sei darauf hingewiesen, daß wenn man $I_g = 800$ durch die Zahl der Atome pro cm³ dividiert, sich $0{,}99 \times 10^{-20}$ ergibt, während das Bohrsche Magneton den Wert $0{,}92 \times 10^{-20}$ hat.

Wegen der Ungenauigkeit der Messungen läßt sich nicht sagen, ob I_g oder $I_{\text{Sät.}} - I_g$ besser



dem Bohrschen Magneton entspricht, wenn diese Übereinstimmung nicht überhaupt ein Zufall ist.

Es wäre von Interesse, die Magnetostriktion in verschiedenen Richtungen als Funktion von I experimentell genauer zu studieren, um zu sehen, welche Gesetzmäßigkeit hier gilt, denn die bisher vorliegenden zahlreichen Messungen sind noch widerspruchsvoll.

Königsberg, II. Physikalisches Institut.

(Eingegangen 4. Oktober 1930.)

Die Molekularstruktur dreiatomiger Gase. II[1]. H_2O, H_2S und N_2O.

Von P. C. Mahanti.

Zusammenfassung.

Diese Arbeit befaßt sich mit den zugänglichen Daten der Dipolmomente, Ramanspektren und ultraroten Absorptionsbanden des H_2O-, H_2S- und N_2O-Moleküls. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß H_2S eine dreieckige Gestalt hat, ähnlich wie H_2O, SO_2 und NO_2, daß jedoch das NO_2-Molekül eine symmetrisch-lineare Form aufweist, wie CO_2 und CS_2.

Einleitung.

Zur Zeit reicht unsere durch die Quantentheorie gedeutete Kenntnis der Bandenspektren noch nicht weit genug, um die Struktur der polyatomaren Moleküle aufzuklären. Nicht einmal bei den dreiatomigen Molekülen gelingt es, aus den Daten der Bandenspektren allein eine bestimmte Struktur abzuleiten. Abgesehen von den komplizierten Elektronenbanden, erlauben selbst die einfachsten Rotationsschwingungsbanden dieser Moleküle keinen bestimmteren Schluß bezüglich ihres Modelles, als daß ein dreiatomiges Molekül drei unabhängige Grundschwingungen zeigen könne, gleichgültig ob es eine dreieckige oder lineare Gestalt hat. Die Struktur der Moleküle CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2 wurde in einer früheren Arbeit diskutiert[1]). Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, zu versuchen die Struktur der Moleküle H_2O, H_2S und N_2O des X_2Y Types aufzuklären.

Es ist wohlbekannt, daß, falls irgendeines dieser Moleküle zentrale Symmetrie, d. h. eine symmetrisch-lineare Struktur besitzt, es kein permanentes Dipolmoment aufweist. Es sei hier erwähnt, daß Born und Heisenberg[2]) zuerst auf die Möglichkeit eines linearen unsymmetrischen Modelles, das ein endliches Dipolmoment ergeben kann, hinwiesen. Später zeigte Hund[3]), daß, wenn auch die unsymmetrische lineare Anordnung in manchen Fällen stabiler als eine symmetrische lineare Anordnung sein kann, doch in solchen Fällen die Dreieckanordnung noch stabiler ist. Daher wird die wirkliche stabilste Anordnung entweder eine symmetrisch-lineare oder eine gleichschenklig-dreieckige sein. Moleküle der zweiten Art werden ein Dipolmoment besitzen.

Wir werden daher im folgenden diese zwei Möglichkeiten vom Standpunkt der Brechungsindex- und Dielektrizitätskonstanten-Messungen aus zu diskutieren und die Ergebnisse an Hand der verfügbaren Daten über ihre Bandenspektren zu prüfen haben.

Von den drei in dieser Arbeit zu behandelnden Molekülen ist das Molekül H_2O sehr häufig experimentell untersucht worden. Deshalb werden wir zuerst die vorhandenen experimentellen Daten über seine molekularen Eigenschaften diskutieren und dann die Ansichten anderer Forscher in Betracht ziehen, um über die Struktur zu entscheiden.

H_2O: —

Nach dem Modell der klassischen Stereochemie hat das H_2O-Molekül eine zentrale Symmetrie, und man würde daher kein Dipolmoment

1) I: Diese Zeitschrift **30**, 531, 1929.

1) Ghosh und Mahanti, Physik. Zeitschr. **30**, 531, 1929.

2) Born und Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23**, 388, 1924.

3) Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, 1925.

erwarten. Aber die experimentellen Daten ergeben das Gegenteil. Jona[1]) fand $\mu = 1{,}87 \times 10^{-18}$ e.s.E. Auch Sänger und Steiger[2]) fanden aus der Temperaturempfindlichkeit der DK mittels einer Schwebungsmethode nach Pungs und Preuner ein Dipolmoment, und zwar $1{,}85 \times 10^{-18}$ e.s.E. Williams[3]) fand später einen Wert $\mu = 1{,}7 \times 10^{18}$ e.s.E. durch Verwendung der Methode der verdünnten Lösungen. Dieser endliche Wert für das Dipolmoment fordert ein dreieckiges Modell für die Gestalt des Moleküles. Hund, Debye[4]) und andere haben gezeigt, daß ein lineares nichtsymmetrisches Modell, wie es von Born und Heisenberg vorgeschlagen wurde, für diesen Fall instabil ist und haben daher diesem Molekül eine Dreieckgestalt zugeschrieben.

Diese Annahme eines dreieckigen Modelles fordert die Existenz dreier verschiedener Trägheitsmomente. Tatsächlich hat Eucken[5]) dieses angenommen bei der Erklärung der Rotationsstruktur der nahen ultraroten Banden. Diese Banden wurden zuerst von Coblentz beobachtet und sind später eingehend untersucht worden durch E. v. Bahr[6]), Hettner[7]), Sleator[8]) und Phelps[9]).

Die Banden liegen bei $0{,}69\,\mu$, $0{,}77\,\mu$, $0{,}94\,\mu$, $1{,}13\,\mu$, $1{,}37\,\mu$, $1{,}87\,\mu$, $2{,}66\,\mu$, $3{,}15\,\mu$ und $6{,}26\,\mu$. Es mag noch betont werden, daß es Hettner gelang, sie als die Multiplets und additiven Kombinationen der zwei niedrigen Frequenzen, die den starken Banden bei $2{,}66\,\mu$ und $6{,}26\,\mu$ entsprechen, zu identifizieren. Anderseits muß man bei einem dreiatomigen Molekül drei Grundfrequenzen erwarten, und man muß deshalb im Falle von H_2O annehmen, daß eine seiner drei Grundfrequenzen eine integrale Beziehung zu den anderen hat oder einer optisch inaktiven Frequenz entspricht. In letzter Zeit sind die Ramanspektren von Wasser von einer großen Anzahl Forschern[10]) untersucht worden. Sie fanden jedoch nur Ramanlinien, die den ultraroten Banden bei ungefähr $2{,}75\,\mu$ und $3{,}13\,\mu$ entsprechen. Die Ramanlinie, die der Bande bei $6{,}26\,\mu$ entspricht, wurde nicht sichtbar. Dies kann jedoch mittels einer theoretischen Betrachtung von Dirac[1]) über die Erregung von Ramanlinien erklärt werden. Danach wird die Intensität einer Ramanlinie ganz anders bestimmt, als die einer Absorptionslinie. Zwischen zwei beliebigen Energiestufen, sagen wir N_1 und N_2, wird die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Absorptionslinie vollständig bestimmt durch den Wert des Übergangskoeffizienten (x_{12}). — In dem Ausdruck für die Intensität der Ramanlinie erscheint dieser Koeffizient jedoch nicht, und man muß die Übergangskoeffizienten zu einer dritten Stufe, sagen wir C, berücksichtigen, welche man sowohl mit N_1 wie N_2 kombinieren kann. Es ist daher möglich, zwischen N_1 und N_2 entweder eine Absorptionslinie oder eine Ramanlinie zu finden, oder auch beide, je nach dem Werte der Übergangskoeffizienten (x_{12}), (x_{1c}) und (x_{2c}). Falls beide existieren, so werden ihre Intensitäten voneinander vollkommen unabhängig sein. Auf diese Art findet man, daß die Bande bei $3{,}13\,\mu$, welche von Hettner als Multiplet betrachtet wird, eine Grundschwingung ist, wobei der Wert des Übergangskoeffizienten (x_{2c}) groß ist. Die Bande bei $2{,}7\,\mu$, welche sowohl als Ramanlinie, wie auch als Absorptionsbande vorkommt, genügt auch der obigen Bedingung. Für die Bande bei $6{,}26\,\mu$, welche nur als Absorptionsbande erscheint, muß man für die Übergangskoeffizienten (x_{1c}) und (x_{2c}) niedrige Werte und für (x_{12}) einen großen Wert annehmen. Die Analyse der ultraroten Banden von Hettner ist also nur für die Bande bei $3{,}13\,\mu$ geändert worden.

H_2S: —

Für dieses Molekül hat man auch ein endliches Dipolmoment gefunden. Der von Zahn[2]) gefundene Wert ist $\mu = 0{,}93 \times 10^{-18}$ e.s.E., der von Braunmühl[3]) $\mu = 1{,}10 \times 10^{-18}$ e.s.E., wobei jedoch dieser zweite Wert nicht so zuverlässig ist. Aus der Existenz eines Dipolmomentes folgt für das H_2S-Molekül, daß es keine zentrale Symmetrie besitzen kann, also dreieckig gebaut sein muß. Hund wie auch Debye schreiben H_2S ein dreieckiges Modell zu, ähnlich wie H_2O. Betrachten wir die Arbeiten über die Bandenspektren, so finden wir, daß nur für ihre Rotationsschwingungsbanden Daten zur Verfügung stehen. Coblentz[4]) fand solche bei $4{,}2\,\mu$, $5{,}60\,\mu$, $7{,}78\,\mu$, $8{,}46\,\mu$, $9{,}65\,\mu$, $10{,}08\,\mu$, $10{,}7\,\mu$, $7{,}12\,\mu$ und $11{,}0\,\mu$. Kürzlich hat A. H. Rollefson[5]) die Banden im Gebiet von $4{,}2\,\mu$, $5{,}6\,\mu$ und $8{,}0\,\mu$ mittels eines Prisma-Gitter-Spektrometers unter-

1) Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
2) Sänger u. Steiger, Helv. Phys. Acta, **2**, 136, 1929.
3) Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 204 u. 638, 1928.
4) Debye, Polare Molekeln. Leipzig, S. Hirzel. 1929.
5) Eucken, Zeitschr. f. Phys., **37**, 714, 1926.
6) E. v. Bahr, Verh. Deut. Phys. Ges. **15**, 1150, 1913.
7) Hettner, Ann. Phys. **56**, 476, 1918.
8) Sleator, Astrophys. J. **46**, 181, 1918.
9) Phelps, Astrophys. J. **62**, 28, 1925.
10) Meyer u. Port, Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929 u. a.

1) Dirac, Proc. Roy. Soc. **114**, 710, 1927.
2) C. T. Zahn, Phys. Rev. **32**, 497, 1928.
3) Braunmühl, Physik. Zeitschr. **28**, 141, 1927.
4) Coblentz, Investigations of Infra-red spectra, Carnegie Institution of Washington 35, 1905.
5) Rollefson, Phys. Rev. **34**, 604, 1929.

sucht. Nach seiner Ansicht kann die bei $5{,}6\,\mu$ von Coblentz beobachtete Bande von einer Verunreinigung herrühren. Er hat außerdem noch die Feinstruktur der Bande bei $8\,\mu$ untersucht und die Wellenlänge von 34 Linien angegeben. Es sind noch Auflösungen der Banden notwendig, um daraus Molekülkonstanten bestimmen zu können. Die von Coblentz gefundenen Banden können jedoch als die Vielfachen und die Kombinationen von drei Grundschwingungen angesehen werden, nämlich den intensiven Banden bei $7{,}78\,\mu$ und $8{,}46\,\mu$ und der Bande bei ungefähr $19{,}01\,\mu$, welche in Prof. Ramans Laboratorium mittels des Ramaneffektes gefunden wurde. (Private Mitteilung.)

N_2O: —

Für das Dipolmoment dieses Moleküles gibt Braunmühl[1]) einen Wert von $\mu = 0{,}249 \times 10^{-18}$ e.s.E. an, der sehr klein ist. Die Messungen der DK von Ghosh, Mahanti und Mukherjee[2]) ergeben dagegen den Wert 0. Der Wert der DK dieser Autoren ist $\varepsilon_0 = 1{,}001050$ und stimmt ziemlich genau mit dem Wert n_∞^2 überein, der gleich $1{,}001032$ ist. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, daß Raman und Krishnan[3]), $\varepsilon_0 = 1{,}001060$ benutzend, einen Wert der Kerrkonstante für N_2O errechneten, der gut mit dem beobachteten Wert übereinstimmt. Dies gibt der Ansicht, daß N_2O eine linear-symmetrische Struktur hat und daher nichtpolar ist, eine weitere Stütze.

Anderseits haben wir für die Rotationsschwingungsbanden nur die alten Daten von E. v. Bahr[4]). Sie liegen bei $2{,}88\,\mu$, $3{,}58\,\mu$, $4{,}05\,\mu$, $4{,}31\,\mu$ und $4{,}47\,\mu$. Von diesen ist die Bande bei $4{,}47\,\mu$ die stärkste und mag als Grundschwingung angesehen werden. Vor kurzer Zeit fand man eine und nur eine Ramanlinie, die der Bande bei $7{,}8\,\mu$ entspricht. Wie im Falle des gasförmigen Kohlenoxyds oder des flüssigen Schwefelkohlenstoffs stimmt diese Bande mit keiner der im ultraroten beobachteten überein und kann als optisch inaktive Grundschwingung angesehen werden. Dickinson[5]) und andere glauben, daß die ungefähre Übereinstimmung der in Ramanspektren gemessenen Frequenz mit der Differenz zwischen den Absorptionsfrequenzen bei $2{,}88\,\mu$ und $4{,}47\,\mu$ bedeutungsvoll sei. Dies eröffnet die Möglichkeit, daß die Bande bei $2{,}88\,\mu$ die dritte Grundschwingung sein kann, was aber auch wieder als wenig wahrscheinlich erscheint durch die Tatsache, daß die anderen Banden nicht als seine Vielfache oder Kombinationen mit den zwei anderen Grundschwingungen gedeutet werden können. Es ist leicht möglich, daß eine der Grundschwingungen im fernen Ultrarot liegt, wenigstens außerhalb des Gebietes, in dem die Untersuchungen ausgeführt worden sind[1]).

Es ist immerhin interessant festzustellen, daß im Falle dreiatomiger Moleküle, die eine linearsymmetrische Gestalt haben, solch ein Effekt beobachtet wurde. CO_2, CS_2 und N_2O gehören zu diesem Typus.

Ich schulde Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh vielen Dank für seine hilfreichen Diskussionen.

1) Zusatz bei der Korrektur: Neuerdings haben Schwingel und Williams (Phys. Rev. **35**, 853, 1930) eine Messung des elektrischen Momentes ausgeführt, die mit der hier für N_2O gemachten Schlußfolgerung übereinstimmt. Auch eine Untersuchung der Rotationsschwingungsbanden von N_2O von C. P. Snow (Proc. Roy. Soc., July 1930) gibt unseren Darlegungen eine starke Stütze. Snow hat CO_2, CS_2 und N_2O in sehr schöner Weise untersucht und ist zu denselben Schlüssen gekommen, wie wir sie in dieser Reihe von Arbeiten angegeben haben.

Laboratorium f. angew. Physik, Universität Calcutta, den 26. April 1930.

(Eingegangen 10. September 1930.)

1) Braunmühl, Physik. Zeitschr. **28**, 141, 1927.
2) Ghosh, Mahanti u. Mukherjee, Zeitschr. f. Phys. **58**, 200, 1929.
3) Raman u. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 713, 1927.
4) E. v. Bahr, Loc. cit.
5) Dickinson, Dilton u. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

Über eine Interpretation der neuen Einsteinschen Weltgeometrie auf dem Boden der klassischen Mechanik.

Von Leopold Infeld.

Ist ein mechanisches, konservatives System gegeben, das n Freiheitsgrade besitzt, dann bilden die Gleichungen der geodätischen Linie in dem n dimensionalen Kontinuum zugleich die Bewegungsgleichungen des Systems. Ist dagegen das mechanische System gewissen (nichtholonomen) Bindungen unterworfen, dann ergibt sich eine einfache Interpretation der Einsteinschen Weltgeometrie auf dem Boden der klassischen Mechanik.

§ 1. Die Bewegungsgleichungen als autoparallele Linien in einem nicht-Riemannschen Kontinuum.

Wir stellen zunächst das folgende geometrische Problem: Es sind g_{ik} die Komponenten eines me-

trischen Tensors in einem gewählten Koordinatensystem. Es wird die Gleichung der Extremalen gesucht, für die zugleich die ν voneinander unabhängigen Bedingungen

$$l_i^{(\alpha)} \frac{dx^i}{ds} = 0 \qquad \begin{matrix} i = 1, 2 \ldots n \\ \alpha = 1, \ldots \nu \end{matrix} \tag{1}$$

erfüllt sein sollen. (ds ist das Linienelement. Über zweimal auftretende Indizes ist stets zu summieren.) Durch die Gl. (1) sind in jedem Punkte des Kontinuums ν voneinander unabhängige Vektoren gegeben. Man kann immer voraussetzen, daß es ν zueinander orthogonale Einheitsvektoren sind. Wäre das nämlich nicht der Fall, dann ließen sich neue ν-Vektoren bestimmen, deren Komponenten sowohl den Gleichungen von der Form (1), wie auch den Bedingungen

$$l_i^{(\alpha)} l_k^{(\beta)} g^{ik} = \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 \text{ für } \alpha = \beta & i = 1, \ldots n \\ 0 \text{ für } \alpha \neq \beta & \alpha = 1, \ldots \nu \end{cases} \tag{2}$$

genügen würden.

Diese Gleichung der kürzesten Linie für die zugleich (1) erfüllt sein soll, kann, wie es Synge[1]) gezeigt hat, auf einfache Weise abgeleitet werden. Es ist die Gleichung der autoparallelen Linie in einem nicht-Riemannschen Raume, mit den folgenden Komponenten der Parallelverschiebung

$$\Gamma_{ik}^{l} = \left\{ \begin{matrix} l \\ ik \end{matrix} \right\} + \sum_{\alpha=1}^{\nu} l_{i,k}^{(\alpha)} l_m^{(\alpha)} g^{ml}. \tag{3}$$

In dieser Gleichung bedeutet $l_{i,k}^{(\alpha)}$ die kovariante Riemannsche Ableitung, d. h.:

$$l_{i,k}^{(\alpha)} = \frac{\partial l_i^{(\alpha)}}{\partial x^k} - l_m^{(\alpha)} \left\{ \begin{matrix} m \\ ik \end{matrix} \right\}. \tag{4}$$

Die Gleichung der autoparallelen Linie lautet also:

$$\frac{d^2 x^l}{ds^2} + \Gamma_{ik}^{l} \frac{dx^i}{ds} \frac{dx^k}{ds} = 0. \tag{5}$$

Die Gl. (5), deren geometrischer Sinn hier dargelegt wurde, bilden zugleich, wie Synge bemerkt, die Bewegungsgleichungen für ein mechanisches, konservatives System, für welches die (im allgemeinen Falle nichtholonomen) Bedingungen (1) erfüllt sein sollen. Das Linienelement ds hängt dann mit dem Zeitelement dt durch die Gleichung

$$T(E - V)\, dt^2 = ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k \tag{6}$$

zusammen, wo E die Energie des Systems, V seine potentielle und T seine kinetische Energie bedeutet.

Man sieht gleich, daß im Falle nichtholonomer Bindungen, Γ_{ik}^{l} in den Indizes i, k nicht symmetrisch ist.

[1]) J. L. Synge, Math. Ann. **99**, 738, 1928.

§ 2. Die Konstruktion des n-Beins.

Wir konstruieren in jedem Punkte des Kontinuums ein aus n orthogonalen, voneinander unabhängigen Einheitsvektoren bestehendes n-Bein, indem wir zu den gegebenen ν-Vektoren neue $n-\nu$ hinzufügen. Es sind dann in jedem Punkte des Kontinuums außer den Vektoren mit den Komponenten

$$l_i^{(\alpha)} \qquad \begin{matrix} i = 1, \ldots n \\ \alpha = 1, \ldots \nu \end{matrix} \tag{7}$$

noch andere Vektoren mit den Komponenten

$$l_i^{(\alpha)} \qquad \begin{matrix} i = 1, \ldots n \\ \alpha = \nu + 1, \ldots n \end{matrix} \tag{8}$$

gegeben.

Es sollen für die Indizes folgende Bezeichnungen gewählt werden:

Die Indizes werden mit $\left\{ \begin{matrix} \text{lateinischen} \\ \text{griechischen} \\ \text{gotischen} \end{matrix} \right\}$ Buchstaben bezeichnet, wenn der Index alle Werte von $\left\{ \begin{matrix} 1 \text{ bis } n \\ 1 \text{ bis } \nu \\ \nu + 1 \text{ bis } n \end{matrix} \right\}$ durchlaufen soll.

Für die Komponenten des konstruierten n-Beins gelten dann außer (2) noch die weiteren Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} l_i^{(\mathfrak{a})} l_k^{(\alpha)} g^{ik} &= 0 \\ l_i^{(\mathfrak{a})} l_k^{(\mathfrak{b})} g^{ik} &= \delta_{\mathfrak{a}\mathfrak{b}}. \end{aligned}\right| \tag{9}$$

Die Gl. (2) und (9) können in eine Gleichung zusammengefaßt werden:

$$l_i^{(\varrho)} l_k^{(\sigma)} g^{ik} = \delta_{\varrho\sigma}. \tag{10}$$

Aus (10) folgt:

$$l_i^{(\varrho)} l_k^{(\varrho)} = g_{ik} \tag{11}$$

und ähnlich:

$$l_{(\varrho)}^{i} l_{(\varrho)}^{k} = g^{ik}, \tag{12}$$

wenn durch $l_{(\varrho)}^{i}$ die kontravarianten Komponenten der das n-Bein bildenden Vektoren bezeichnet werden.

§ 3. Die Rotationskoeffizienten.

Für das gewählte n-Bein können, wenn die Komponenten der Parallelverschiebung bekannt sind, die durch Ricci und Levi-Civita eingeführten Rotationskoeffizienten berechnet werden. (Ist das Kontinuum ein Riemannsches, dann sollen die Rotationskoeffizienten mit σ_{ik}^{l}, sonst mit λ_{ik}^{l} bezeichnet werden.) Im Riemannschen Kontinuum sind die Rotationskoeffizienten

durch die Gleichung

$$\sigma^l_{ik} = l^s_{(i),m}\, l^{(l)}_s\, l^m_{(k)} \tag{13}$$

definiert, im allgemeinen Falle durch die Gleichung

$$\lambda^l_{ik} = l^s_{(i)|m}\, l^{(l)}_s\, l^m_{(k)}, \tag{14}$$

wo $l^s_{(i)|m}$ die kovariante Ableitung in bezug auf die gegebenen Komponenten der Parallelverschiebung bedeutet:

$$l^s_{(i)|m} = \frac{\partial\, l^s_{(i)}}{\partial\, x^m} + l^k_{(i)}\, \Gamma^s_{km}. \tag{15}$$

Wir wollen jetzt die Rotationskoeffizienten für einen speziellen Fall berechnen und zwar für jenes Kontinuum, für welches die autoparallelen die Bewegungsgleichungen liefern. Es ist dies das Kontinuum mit den durch (3) gegebenen Komponenten der Parallelverschiebung. Auf Grund von (14) berechnen wir zunächst λ^a_{ik}, sodann $\lambda^{\mathfrak{a}}_{ik}$. Man findet:

$$\boxed{\begin{aligned} \lambda^a_{ik} &= 0 \\ \lambda^{\mathfrak{a}}_{ik} &= \sigma^{\mathfrak{a}}_{ik} \end{aligned}} \tag{16}$$

Aus (16) folgt, daß die Rotationskoeffizienten in der durch (3) bestimmten Mannigfaltigkeit, entweder die für das Einsteinsche, oder für das Riemannsche Kontinuum charakteristischen Werte annehmen.

Im Grenzfalle $\nu = 0$, d. h. wenn das mechanische System keinen Bedingungen zu genügen hat, erhält man aus (16):

$$\lambda^l_{ik} = \sigma^l_{ik} \tag{17}$$

also das Riemannsche Kontinuum.

Im Grenzfalle $\nu = n$ erhält man die für die neue Einsteinsche Weltgeometrie charakteristische Gleichung:

$$\lambda^l_{ik} = 0. \tag{18}$$

Das nicht-Riemannsche Kontinuum, in dem die autoparallelen die Bewegungsgleichungen bilden, geht im Grenzfalle entweder in das Riemannsche oder in das Einsteinsche Kontinuum über.

Institut für theoretische Physik an der Universität Lwów.

(Eingegangen 23. September 1930.)

Über die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz.

Von W. Seitz.

In einer Arbeit „Zur Definition der Sättigung“[1] kritisieren die Herren Cl. Schäfer und H. Pese Untersuchungen, die ich im Jahre 1922[2] ausgeführt habe. Es wurden von mir damals spektrale Lichtmischungen von gleicher „Sättigung“ und gleichem „Weißgehalt“ hergestellt und bezüglich ihres Eindrucks, den sie auf den Beobachter machen, verglichen. Unter „Sättigung“ und „Weißgehalt“ ist die Helmholtz-Exnersche Definition zu verstehen. Wenn z. B. r die Stärke der Roterregung, b die der Blauerregung, g die der Grünerregung bedeutet, und wenn g kleiner als r und b ist, so ist die „Sättigung“ $= \dfrac{r+b-2g}{r+b+g}$ und der „Weißgehalt“ $= 3g$.

Um einen nachträglichen Vergleich verschiedener Lichtmischungen zu ermöglichen, wurde zu jeder Lichtmischung aus dem Ostwaldschen Atlas ein Plättchen ausgewählt, das mit weißem Licht beleuchtet jener spektralen Mischung möglichst ähnlich aussieht. Im Falle der Übereinstimmung müssen die Grunderregungen r', b', g', die das Plättchen hervorbringt, proportional den Grunderregungen $r\,b\,g$ jener Mischung sein.

Die Herren Schäfer und Pese haben die Spektren dieser Plättchen ausgemessen und daraus r', b', g' berechnet. Dabei ergaben sich starke Abweichungen von der geforderten Proportionalität zwischen den Werten $r\,b\,g$ meiner Lichtmischungen und den Werten r', b', g' der damit gleich aussehenden Plättchen. Meines Erachtens sind diese Abweichungen zu groß, um auf Ungenauigkeit meiner Apparatur oder, wie Schäfer und Pese meinen, auf die spezifischen Eigenschaften des verwendeten Gitters und Hohlspiegels zurückgeführt zu werden. Ich vermute folgende Ursache: Die Lichter, die ich beobachtete, waren ziemlich schwach. Farbengleichungen gelten aber nur bei vollem Tageslicht, d. h. so lange Dämmerungssehen ausgeschlossen ist. Es scheint mir jetzt zweifelhaft, ob diese Bedingung bei meinen Messungen genügend erfüllt war.

Wenn demnach der erste Teil meiner Untersuchungen über die Frage, ob Farben gleicher

1) Physik. Zeitschr. **31**, 720—737, 1930.

2) W. Seitz, „Über die Definition der Sättigung einer Farbe nach Helmholtz und Exner und über das Ostwaldsche Farbensystem. Physik. Zeitschr. **23**, 297—301, 1922; Zeitschr. f. Sinnesphysiologie **54**, 146—158, 1923.

„Sättigung" und gleichen „Weißgehalts" auch dem Auge einen entsprechenden Eindruck machen noch keine Entscheidung bringt, so glaube ich doch, daß mir dies im zweiten Teile durch meine Wählversuche gelungen ist. Diese Versuche beweisen, daß Plättchen verschiedenen Tons, die sicherlich nicht gleiche „Sättigung" und gleichen „Weißgehalt" besitzen, für unser Empfinden gleich bunt und gleich weißlich, also nach dem sonstigen Sprachgebrauch gleich gesättigt erscheinen. Daraus folgt, daß Plättchen gleicher „Sättigung" und gleichen „Weißgehaltes" für unser Empfinden nicht äquivalent sind. Der gleiche Schluß kann gezogen werden auch aus dem Bild des Farbdreiecks, das Kohlrausch[1]) angibt. Denken wir uns dort ein gleichseitiges Dreieck gezeichnet, das den gleichen Mittelpunkt wie das Grund-Farbdreieck besitzt, dessen obere Ecke in die Kurve der Spektralfarben etwa bei Wellenlänge 508 fällt. Dann liegen die Pigmente aller gemessenen Ostwaldschen Farbkreise von Ton 88 bis o und von Ton o bis 21 außerhalb des Dreiecks, haben also größere „Sättigung" als das spektrale Grün (denn nach Helmholtz sind die Farben, die auf diesem Dreieck liegen, gleich gesättigt). Dies widerspricht vollständig der Empfindung. Vor allem fällt auch auf, daß in jedem Farbkreis zwischen 83 und 96 die „Sättigung" ganz rapid zunimmt, was ebenfalls nicht im Einklang mit unserem Empfinden ist. Nun schlagen Schäfer und Pese eine zweite Definition, eine „relative Sättigung", die auf die Spektralfarbe als Einheit bezogen ist, vor. Durch ihre Einführung würde, wie man aus dem genannten Bild schließen kann, der Widerspruch mit der Empfindung kleiner aber kaum aufgehoben werden.

Nun kann man selbstverständlich aus diesem Ergebnis keinen Schluß über die Brauchbarkeit der Helmholtzschen Theorie ziehen, sondern es handelt sich lediglich um die Frage, ob es zweckmäßig ist einer Funktion der Grundempfindungen einen Namen zu geben, der nach dem sonstigen Sprachgebrauch im Widerspruch mit unserer Empfindung ist.

Schäfer und Pese glauben, das, was ich bei meinen Wählversuchen als gleiche Sättigung bezeichne und wofür man vielleicht den Ausdruck „gleiche Buntheit bei gleicher Weißlichkeit" oder auch einfach „Äquivalenz" gebrauchen könnte, sei mehr durch die „Helligkeit" (Exnersche Definition) als durch die „Sättigung" bestimmt. Um dies zu prüfen, habe ich aus den Messungen von Kohlrausch folgende Tabelle zusammengestellt.

1) K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **21**, 401, 1920.

Für die Plättchen *nc* o, *nc* 21, *nc* 75 und *nc* 92, die für unser Empfinden nahezu äquivalent erscheinen, wurden die „Helligkeiten" nach der Formel $\varrho r + \beta b + \gamma \cdot g$ berechnet, wobei nach Kohlrausch[1]) $\beta : \gamma : \varrho = 0{,}047 : 0{,}618 : 1$.

Grundkomponenten.

Nummer des Plättchens	*b*	*g*	*r*	„Helligkeit"	„Sättigung"	„Weißanteil"
				nach Helmholtz		
nc o	12.3	52,0	48,2	80,9	0,673	36,9
nc 21	12,7	27,8	36,9	54.7	0.507	38,1
nc 75	34.4	28,5	22,2	41,5	0,218	66,6
nc 92	13.2	38.5	31.3	55.8	0,523	39,6

Die Helligkeitswerte dieser nahezu äquivalenten Pigmente sind sehr verschieden und zwar wächst die „Helligkeit" zugleich mit der „Sättigung".

Irgendwelche einfache Beziehungen zwischen den Werten der „Helligkeit", „Sättigung", und dem „Weißanteil" äquivalenter Pigmente lassen sich aus diesen Zahlen nicht ableiten. Es wäre wünschenswert, wenn weitere Messungen in dieser Richtung ausgeführt würden, wozu mir leider augenblicklich Zeit und Mittel fehlen.

Auf Seite 729 bestreiten Schäfer und Pese die Möglichkeit, Pigmente verschiedenen Tons bezüglich ihrer einzelnen Eigenschaften direkt zu vergleichen. Unbestreitbar erweckt jede gleichmäßig farbige Fläche in uns eine einheitliche Empfindung. Das hindert uns aber nicht, die einzelnen Qualitäten dieser Empfindung, mögen wir sie Buntheit, Weißlichkeit und Schwärzlichkeit oder sonst wie benennen, einzeln abzuschätzen und zu vergleichen. Daß man bei direktem Vergleich bezüglich dieser Größen nicht so ratlos dasteht, wie Schäfer und Pese behaupten, folgt aus meinen Wählversuchen. Alle Versuchspersonen haben mit einem geradezu erstaunlich hohem Grade der Sicherheit, der selbstverständlich mit der koloristischen Begabung des einzelnen schwankt, zu einem vorgelegten Plättchen aus der großen Anzahl von Plättchen eines bestimmten anderen Tons die äquivalent erscheinende Farbe ausgewählt. Obwohl die Unterschiedsstufen des Ostwaldschen Atlas oft der Grenze der Unterscheidbarkeit nahekommen, ist die Streuung im Urteil verschiedener Personen gering.

Als Beispiel folgen zwei Kreise, die von zwei Versuchspersonen nach der beschriebenen Methode als äquivalent ausgewählt wurden.

1) l. c.

1. Versuchsperson	2. Versuchsperson
he 0 bis *ie* 0	*if* 0
if 13	*ie* 13
ie 21	*id* 21 bis *ie* 21
ie 25[1])	*id* 25 bis *ie* 25
he 38	*he* 38
he 46 bis *ie* 46	*hd* 46
he 50 bis *ie* 50[2])	*hd* 50
ie 63	*he* 63 bis *ie* 63
ie 75	*ie* 75
ie 83	*ie* 83
ie 92	*ie* 92
ie 96	*ie* 96

Dieser Eindruck der Äquivalenz drängt sich bei unbefangener Betrachtung eines Ostwaldschen Farbkreises, wenn man sich auf die Kreise geringer Sättigung beschränkt, mit zwingender Gewalt auf, und diese Tatsache hat mich stets verwundert, da ich über die mäßige Genauigkeit der Ostwaldschen Farbmeßmethode und Farbdefinition nie im Zweifel war. Bei aller Wertschätzung des Ostwaldschen Systems für die Praxis habe ich diese Ungenauigkeit nie bestritten, wie man aus einer Bemerkung von Schäfer und Pese auf Seite 735 folgern könnte. Anlaß zu diesem Mißverständnis gab meine Behauptung, daß die Ursache, warum die Kreise größerer Reinheit für unser Empfinden nicht äquivalent sind, nicht in der Ungenauigkeit des Atlas, sondern auf physiologischem Gebiet zu suchen sei.

Wenn schließlich Schäfer und Pese glauben, die Angriffe, die von verschiedenen Seiten auf die Helmholtzsche Theorie gemacht wurden, auf mangelhafte Kenntnis der Leistungen dieser Theorie zurückführen zu müssen, so kann ich dieser Behauptung nicht generell zustimmen. Es sind aus den Reihen der Physiologen, Ophthalmologen und Psychologen[3]) von sehr ernst zu nehmenden Forschern Einwendungen gegen die spezielle Form der Helmholtzschen Theorie erhoben worden, die bis jetzt nicht widerlegt sind, die aber meines Erachtens unter den Physikern zu wenig Beachtung finden.

Im übrigen sind die wertvollen Berechnungen, die auf Grund der Helmholtzschen Theorie ausgeführt wurden, nicht an die spezielle Form der Theorie gebunden, wie Schäfer und Pese selbst betonen, und können auf jede Drei-Komponententheorie transformiert werden, also auch auf die Heringsche, was allerdings bis jetzt noch nicht versucht worden ist.

1) Von der Versuchsperson als etwas zu weißlich bezeichnet.

2) Von der Versuchsperson als etwas zu dunkel bezeichnet.

3) Siehe: Ebbinghaus, Grundzüge der Psychologie. Bd. I, 273 f., 1919.

(Eingegangen 25. September 1930.)

Über die Genauigkeit von Interferenzmessungen in der Molekel mit Röntgen- und Kathodenstrahlen.

Von L. Bewilogua.

Das Debyesche[1]) Verfahren der interferometrischen Abstandsmessung in der Einzelmolekel hat zuerst mit Röntgen- und später mit Kathodenstrahlen zum Erfolg geführt. Es ist deshalb von Interesse, zu überlegen, wie sich der große Unterschied in den Wellenlängen der beiden Strahlungen und die verschiedene Art ihrer Wechselwirkung mit der Materie experimentell bemerkbar macht.

1. Die für Kathodenstrahluntersuchungen gebräuchlichen Wellenlängen liegen zwischen 0,07 und 0,05 Å (30 bis 60 kV beschleunigende Spannung), während für Röntgenstrahlversuche im wesentlichen die Wellenlängen 1,54 und 0,71 Å verwandt werden. Die erste Frage, die man sich vorlegen wird, ist diese: Bedingt die 10- bis 30mal kleinere Wellenlänge der Kathodenstrahlung ein entsprechend höheres Auflösungsvermögen? Indem man sich oberflächlich der Abbeschen Theorie des Mikroskops erinnert, wird manchmal die Antwort „ja" als selbstverständlich richtig angesehen. Daß man hier indessen vorsichtiger zu überlegen hat, geht aus folgendem hervor. Beobachtet werden mit beiden Strahlungen Maxima und Minima in der Winkelverteilung der Streuintensität. Aus ihrer Winkellage ergibt sich bekanntlich die gewünschte Abstandsbestimmung. Wie viele Interferenzordnungen beobachtet werden können, hängt in erster Linie von dem Intensitätsunterschied zwischen Maximum und nächstfolgendem Minimum ab. Dieser Unterschied aber ist nicht durch die Apparatur, sondern durch die zu untersuchende Molekel bedingt. Nehmen wir als Beispiel an, daß der Intensitätsverlauf für beide Strahlarten so sei, daß das dritte Maximum sich gerade noch bemerkbar macht. Man wird dann die größtmögliche Präzision erreicht haben, wenn dafür gesorgt werden kann, daß jenes dritte Maximum noch zu photographieren ist. Eine Ausdehnung auf größere Winkel ist zwecklos, denn hier sind nach Voraussetzung die Intensitätsschwankungen zu gering für die Beobachtung. Läßt sich nun die Wellenlänge der Röntgenstrahlen so wählen, daß in unserem Beispiele das dritte Maximum gerade noch innerhalb des zur Verfügung stehenden Winkelbereiches von 180° fällt, so bedeutet

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927; P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929; Sächs. Akad. Ber. **81**, 29, 1929; P. Debye, Physik. Zeitschr. **30**, 524, 1929; **31**, 142, 348 und 419, 1930; ferner Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 612, 1930 und Proc. Phys. Soc. London **42**, 340, 1930.

es keine Verbesserung, wenn man durch Benutzung von Kathodenstrahlen und entsprechender Verkleinerung der Wellenlänge den interessanten Winkelbereich ebenfalls verkleinert. Die dadurch zugänglich gewordenen größeren Winkel liefern ja einen glatten Intensitätsverlauf, der für die beabsichtigte Messung nicht mehr in Betracht kommt.

Praktisch sind die zu messenden innermolekularen Abstände stets etwa 1 Å und mehr. Diese Größenordnung bedingt es, daß die wesentlichen Intensitätswellungen der Winkelabhängigkeit der Intensität schon mit Röntgenstrahlen erkannt werden, da sie innerhalb des zur Verfügung stehenden Bereiches von 180° fallen, und daß die Verwendung von kurzwelligen Kathodenstrahlen keine Erhöhung der Präzision zur Folge hat. Einen praktischen Beleg für diese Behauptung kann man z. B. darin sehen, daß der Abstand $Cl-Cl$ in CCl_4 mit beiden Strahlenarten übereinstimmend auf ± 1 Proz. bestimmt wurde.

2. Im vorhergehenden Teil wurde so getan, als ob die Intensitätskurve für beide Strahlenarten dieselbe sei. Das aber ist nicht der Fall. Für den Verlauf jener Kurve ist der sogenannte Atomformfaktor von entscheidender Bedeutung. Da dieser Formfaktor für Röntgenstrahlen anders ist, als für Kathodenstrahlen, erhebt sich jetzt die Frage: Welche Strahlenart liefert den günstigsten Intensitätsverlauf, d. h. eine Kurve mit möglichst gut ausgeprägten Maxima und Minima?

Die Beantwortung dieser Frage folgt auf Grund von theoretischen Formeln für die von einem Atom gestreute Amplitude, die jedenfalls für unseren Zweck auch genügend genau experimentell bestätigt worden sind[1]).

Wird ein Atom der Elektronenzahl Z bestrahlt mit Primärstrahlung der Amplitude 1, so ist die Amplitude der Streustrahlung im Abstande R vom Atomzentrum[2]):

a) für Röntgenstrahlen:

$$f_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{e^2}{mc^2} Z \cdot \Phi(u) .$$

b) für Kathodenstrahlen:

$$f_E = \frac{1}{R} \cdot \frac{e^2}{2mv^2} Z \frac{1 - \Phi(u)}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} .$$

Darin ist e die Ladung, m die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, v die Elektronengeschwindigkeit im Kathodenstrahl und ϑ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl. Ferner ist $\Phi(u)$ eine universelle Funktion (siehe Fig. 1) eines dimensionslosen Argumentes u, das bestimmt ist durch die Beziehung

$$u = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} .$$

λ ist die Wellenlänge der Strahlung und a der charakteristische Atomradius, der sich für ein Atom der Elektronenzahl Z berechnen läßt nach der Formel

$$a = \frac{0{,}47}{Z^{1/3}} \text{ Å} .$$

Die Länge 0,47 Å entstand dabei durch Ausrechnung des Ausdruckes

$$\left(\frac{3}{32\pi^2}\right)^{1/3} \frac{h^2}{2me^2} ,$$

der für die Fermische Elektronenverteilung maßgebend ist[1]).

Der Vergleich beider Formfaktoren wird sehr erleichtert, wenn man in dem zweiten die Elektronengeschwindigkeit mittels der de Broglieschen Beziehung $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ durch die Wellenlänge ersetzt. Tut man das und berücksichtigt die Definitionen von a und u, so erhält man für Kathodenstrahlen

$$f_E = \frac{1}{R} \cdot 2\pi^2 \left(\frac{3}{32\pi^2}\right)^{4/3} \frac{h^2}{me^2} Z^{1/3} \frac{1 - \Phi(u)}{u^2} .$$

Setzt man für e, m, h und c Zahlenwerte ein, so ergibt sich schließlich

a) für Röntgenstrahlen:

$$f_R = \frac{2{,}8 \times 10^{-13}}{R} \cdot Z \cdot \Phi(u) ,$$

b) für Kathodenstrahlen:

$$f_E = \frac{8{,}3 \times 10^{-9}}{R} \cdot Z^{1/3} \Psi(u) ,$$

wobei

$$\Psi(u) = \frac{1 - \Phi(u)}{u^2} .$$

Der Abstand R, in dem beobachtet wird, ist also in beiden Fällen mit zwei ganz verschiedenen Längen zu vergleichen; im Falle der Röntgenstrahlen mit dem „Elektronenradius" $2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm, im Falle der Kathodenstrahlen mit dem „Atomradius" $8{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm. Überdies ist sowohl die Abhängigkeit der Streuung von der Ordnungszahl Z, sowie die Winkelverteilung (Abhängigkeit von $u = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$) in beiden Fällen verschieden.

Konzentrieren wir zunächst unsere Aufmerksamkeit auf die Winkelabhängigkeit, so haben

1) Vgl. etwa für Röntgenstrahlen: G. W. Brindley, Phil. Mag. **9**, 204, 1930 und für Kathodenstrahlen: G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A) **125**, 352, 1929; H. Mark und R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. 60, 741, 1930.

2) Vgl. z. B. N. F. Mott, Leipziger Vorträge 1930, S. 42.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.

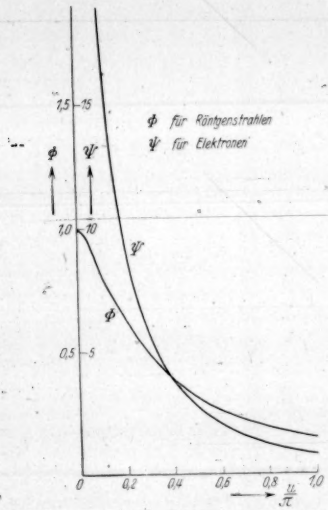


Fig. 1.

wir die Größen Φ und Ψ einander gegenüberzustellen. Das ist geschehen in Fig. 1; damit die Kurven in einer Figur Platz haben, ist nur der Ordinatenmaßstab für Ψ zehnmal kleiner gewählt als der für Φ. Der charakteristische Unterschied der Kurven besteht darin, daß die Kurve Ψ für Elektronenstrahlen mit zunehmenden Werten von u, d. h. mit zunehmendem Winkel ϑ wesentlich steiler abfällt als die Kurve Φ für Röntgenstrahlen. Je steiler aber der Formfaktor ψ abfällt, desto mehr werden nach den Debyeschen Formeln die Maxima und Minima verwischt. Es sind also wegen dieses Umstandes die Kathodenstrahlen zu Interferenzmessungen prinzipiell weniger geeignet als die Röntgenstrahlen.

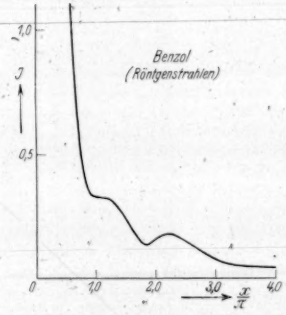


Fig. 3[1]).

Zur näheren Erläuterung wollen wir hier die Streuung am Benzol an Hand der Fig. 2—4 diskutieren.

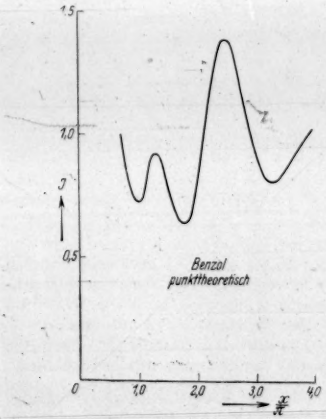


Fig. 2[1]).

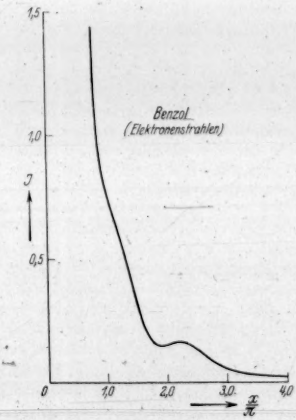


Fig. 4[1]).

1) Um die Zeichnung ausführen zu können, wurde der Abstand $C-C$ zu 1,42 Å angenommen, wie er sich aus Kristallmessungen ergibt. In allen Figuren wurde der Faktor $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$, der die Polarisation der Streustrahlung berücksichtigt, als für unseren Zweck unwesentlich außer acht gelassen.

Fig. 2 stellt die unter der Annahme strahlender Punkte für ein ebenes reguläres Sechseck gerechnete Kurve dar, Fig. 3 die für endliche Atome bei Röntgenstreuung und Fig. 4 die bei Elektronenstreuung zu erwartende Intensitätsverteilung. Als Abszisse ist durchweg die dimensionslose Größe

$$x = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

gewählt, in der l der Abstand zweier C-Atome ist[1]). Man erkennt sofort die Überlegenheit der Röntgenstrahlen, besonders an der Erhebung bei $x = 1{,}3\,\pi$, die mit Röntgenstrahlen noch gut erhalten bleibt, während sie für Kathodenstrahlen nahezu verschwindet. In der Literatur sind über den hier zur Diskussion stehenden Punkt einige unrichtige Angaben gemacht worden. So wurde behauptet, daß für leichte Atome die Beobachtung mit Kathodenstrahlen günstiger wäre[2]), was nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell z. B. für den Fall des Benzols[3]) unzutreffend ist.

Betrachtet man eine Kathodenstrahlaufnahme und eine Röntgenstrahlaufnahme nebeneinander, so hat man den Eindruck, daß im Gegensatz zu dem oben Gesagten die Interferenzen mit Kathodenstrahlen stärker ausgeprägt sind. Das ist aber, wie übrigens die Photometrierung eindeutig nachweist, ein rein physiologischer Effekt, der dadurch zustande kommt, daß die Intensitätswellungen in den Röntgenstrahlaufnahmen sich über mehrere Zentimeter des Films erstrecken, während sie bei Kathodenstrahlen auf einen kleinen Bereich zusammengedrängt sind. Das Auge ist ja bekanntlich besonders empfindlich für Intensitätsgefälle.

3. In anderer Beziehung, nämlich wenn es sich um die absolute Intensität der Interferenzerscheinung handelt, sind Messungen mit Kathodenstrahlen günstiger. Das kommt in den Formeln für die Formfaktoren durch die darin auftretenden charakteristischen Längen $2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm für Röntgenstrahlen und $8{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm für Kathodenstrahlen zum Ausdruck. Nimmt man ferner noch die Tatsache hinzu, daß die Röntgenstrahlen erst aus den primären Kathodenstrahlen entstehen und bedenkt, daß der Wirkungsgrad dieser Umwandlung ein sehr geringer ist (Größenordnung $1^0/_{00}$), dann wird es auch theoretisch verständlich, weshalb Aufnahmen, die mit Röntgenstrahlen einige Stunden beanspruchen, mit Elektronen in weniger als einer Sekunde gemacht werden können.

4. Wichtig für die Genauigkeit der Messung innermolekularer Abstände ist endlich der Zusammenhang der Streuamplitude mit der Ordnungszahl Z. Nach den Formeln für die Formfaktoren ist die Amplitude für äquivalente Punkte der Streukurve, d. h. für gleiche Werte von u für Röntgenstrahlen direkt proportional Z, während sie für Elektronen mit Z langsamer ansteigt und nur proportional $Z^{1/3}$ ist. Je nach Umständen kann das eine oder das andere von Vorteil sein.

Wie Debye hervorgehoben hat, ist es bei vielatomigen Molekeln von Vorteil, wenn man gewisse Punkte in der Molekel durch chemische Substitution von schweren Atomen besonders hervorhebt. Die Interferenz der Streustrahlungen dieser Atome wird dann die Streuung des Molekelrestes überwiegen, und man kann praktisch ihre Abstände leichter messen. Offenbar wird man bei diesem Verfahren Röntgenstrahlen bevorzugen.

In anderen Fällen wird es wieder zweckmäßig sein, wenn die Atome alle ungefähr gleichstark strahlen, so z. B. wenn man in der Molekel CH_2Cl_2 neben dem Abstande $Cl—Cl$ auch gleichzeitig den Einfluß des Abstandes $C—Cl$ möglichst gut bemerkbar machen möchte. In diesem Falle wäre z. B. die Intensität I_R für Röntgenstrahlen

$$I_R = \Phi_{Cl}^2 \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right) + 0{,}7\,\Phi_C \Phi_{Cl} \frac{\sin x'}{x'} + 0{,}06\,\Phi_C^2$$

und für Elektronen

$$I_E = \Psi_{Cl}^2 \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right) + 1{,}3\,\Psi_C \Psi_{Cl} \frac{\sin x'}{x'} + 0{,}25\,\Psi_C^2,$$

wenn

$$x = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad x' = 4\pi \frac{l'}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

gesetzt ist, wobei l den Abstand $Cl—Cl$ und l' den Abstand $C—Cl$ darstellt. Eine kleine Änderung des Abstandes $C—Cl$ wird demnach bei Kathodenstrahlen einen größeren Einfluß ausüben als bei Röntgenstrahlen. Allerdings wird dieser Vorteil durch den steileren Abfall der Ψ-Kurven praktisch zum Teil wieder aufgehoben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß prinzipiell die Röntgenstrahlen ein genaueres Instrument zur Ausmessung von Molekeln darstellen als die Kathodenstrahlen, dafür aber ergeben letztere den Vorteil kurzer Expositionszeiten.

Herrn Prof. Dr. P. Debye sei für die Anregung und die Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.

(Eingegangen 5. Januar 1931.)

1) Die Kurve der Fig. 2 wurde zum ersten Male berechnet von P. Debye u. P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916, S. 16. Die theoretische Kurve bei H. Mark u. R. Wierl, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 675, 1930 ist (offenbar durch einen Rechenfehler) entstellt.

2) R. Wierl, Leipziger Vorträge 1930, S. 19.

3) Wie die Versuche von R. Kaiser im Leipziger Institut zeigen.

Zur Strobaesthesie.

Von R. Heilbrun.

Nach Veröffentlichung unseres Aufsatzes: Über Strobaesthesie[1]) wird das Vorhandensein der strobaesthetischen Erscheinung dankenswerterweise von zwei Seiten bestätigt. Es ist nämlich in der Elektrotechnischen Zeitschrift, Band 45, S. 881, aus dem Jahre 1924 von Herrn Max Speter darüber berichtet worden, wobei Herr A. Etzrodt im Einklang mit unserer Bemerkung auf S. 624, Ende des zweiten Absatzes, jetzt seine Ansicht hinzufügt, daß auch wesentlich geringere Stromstärken als 10^{-8} Ampere die Erscheinung bewirken. Allerdings hat Herr Etzrodt hierbei unsere Folgerung nicht beachtet: „Offenbar wird es überhaupt nicht von Stromfluß, sondern von der Aufladung der Handrücken durch die Wechselspannung des Netzes hervorgerufen".

Die zweite Bestätigung stammt von Herrn Speter selbst, der auf sein Patent hinweist, in dem er diese Mikro-Vibration zum Massieren benutzt hat. Wir haben uns überzeugen können, daß ein solches Patent Nr. 387817 vom 28. Mai 1922 vorliegt. Zwei andere Patente betreffen nur konstruktive Ausgestaltungen. Daß Herr Speter aber nicht der Entdecker der Erscheinung ist, gibt er durch eine Mitteilung an anderer Stelle zu, wo er darauf verweist, daß sie schon im Jahre 1873 von Elisha Gray entdeckt und als Fingereffekt bezeichnet worden ist. Diese 57 Jahr alte Entdeckung, deren Quelle wir noch nicht haben nachlesen können, ist bedauerlicherweise in den vergangenen 57 Jahren in Vergessenheit geraten. Natürlich bleibt unsere Beobachtung in Verbindung mit dem Heizkissen als Kondensator, ihre Sichtbarmachung durch Lykopodiumbilder und ihre überzeugende Erklärung durch die Analogie mit der Stroboskopie als eine strobaesthetische Erscheinung.

1) Diese Zeitschr. **31**, 623, 1930.

Berlin-Nowawes, den 16. August 1930.

(Eingegangen 16. August 1930.)

Replik auf Dr. Heilbruns Bemerkung „Zur Strobaesthesie".

Von M. Speter.

Es ist unverständlich, wie das 1930 unter der Bezeichnung „Strobaesthesie" von Heilbrun bekanntgemachte Phänomen „bestätigt" werden soll durch die entgegengehaltenen früheren Veröffentlichungen, von 1922—1926 bzw. von 1923 bzw. von 1873.

Heilbruns und der früheren Beobachter Anteil an diesem Phänomenkomplex läßt sich objektiv-kritisch aus folgender chronologischer Zusammenstellung erkennen:

1873. Elisha Gray: „finger effect", beobachtet — wie in Wien-Harms Handb. d. Experimentalphysik, Leipzig, Bd. X (1930), S. 307 ausgeführt ist — „beim leichten Berühren eines Körpers unter Wechselspannung z. B. Betasten der blanken Drähte eines Widerstandes". Von einem Halbleiter, außer der Epidermis natürlich, ist hier nicht die Rede. Ebensowenig von irgendeiner Anwendung.

1922—1926. Max Speter: „Vibrations-Brummeffekt", beobachtet beim Bestreichen der trockenen Epidermis mit einem Halbleiter oder beim Bestreichen von Halbleiter mit Halbleiter, wodurch erst das Phänomen deutlichst sinnfällig wird, verwendet als elektrotherapeutisch- und kosmetisch-wirksame Vibrations-Feinmassage, bzw. als Reagens zur Erkennung von Wechselstrom oder von Pulsationen in unreinem Gleichstrom. Klare Priorität in der erstmaligen Anwendung von Halbleitern zur Erzeugung und auch zur Verwertung des in Rede stehenden Phänomens.

1923. K. S. van Dyke: Beobachtung des Brummvibrierens beim Berühren eines Oszillators mit dem Finger, erstmaliger Hinweis auf den analogen früheren „finger effect" Elisha Grays aus dem Jahre 1873 (s. oben!). Von Halbleiterbenutzung zur Erzielung des Effektes oder von irgendwelchen Anwendungen desselben ist auch hier keine Rede.

1930. Heilbrun: Sichtbarmachung des Phänomens im Lykopodiumbild.

Berlin NW 7, am 11. Oktober 1930.

(Eingegangen 11. November 1930.)

BESPRECHUNGEN.

A. v. Antropoff und M. v. Stackelberg, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie. 23 Blätter. Textband, 64 S. mit 19 Abb. und 26 Tabellen. Berlin 1929. Verlag Chemie G. m. b. H. Kt. Mappe RM 40.—, Gl. Mappe RM 42.—.

Das natürliche System der Elemente hat im letzten Jahrzehnt für den Physiker in solchem Maße an Wichtigkeit zugenommen, daß auch an dieser Stelle auf die verdienstliche Sammlung der Verfasser hingewiesen werden soll. Nicht nur die graphischen Darstellungen der physikalischen Eigenschaften selbst, sondern gerade der Vergleich mit den Darstellungen der chemischen Eigenschaften lassen eine Reihe von Beziehungen erkennen, in denen anregende Fragestellungen verborgen sind. Auch für Vorlesungszwecke dürfte sich manche Anregung in dem nach Stichproben sehr sorgfältig ausgewählten Material finden. Ein Textband erleichtert den Gebrauch der Tafeln in wünschenswerter Weise. L. Ebert.

I. Chazy, La théorie de la relativité et la mécanique céleste. Tome II. Gr.-8°. VII u. 258 S. Paris 1930. Gauthier-Villars & Cie. Fr. 65.—.

In bezug auf den ersten Band des vorliegenden Werkes sei auf die Besprechung in dieser Zeitschrift hingewiesen (Phys. Zeitschr. **29**, 785, 1928). Der zweite Band bringt in ausführlicher Behandlung die allgemeinen formalen Grundlagen der Theorie: den Invariantenkalkül. Es folgt die Ableitung des Schwarzschildschen Linienelementes, die angenäherte Lösung der Feldgleichungen und ihr Zusammenhang mit der Laplaceschen und Poissonschen Gleichung, dann die besonders den Astronomen interessierenden Probleme des Einflusses der Rotation des Zentralkörpers auf die Bewegung des Planeten, die Stellung der Theorie zum n-Körper-Problem, die Bewegung des Mondes. Den Abschluß bilden die kosmologischen Konsequenzen der Theorie, im Sinne der Hypothesen Einsteins und de Sitters, wobei sich Gelegenheit bietet, eigene Untersuchungen des Verf. einzuflechten. Auch in diesem Band ist es dem Verf. gelungen, die Kluft zwischen dem rein formalen Gedankenapparat und der physikalischen Interpretation zu überbrücken. Lanczos.

G. Aliverti, Esercitazioni di Fisica Pratica. 8°. VIII u. 238 S. Mit 87 Fig. Mailand 1928. Ulrico Hoepli.

Das Büchlein stellt sozusagen einen „ganz kleinen Kohlrausch" dar und sucht damit eine Lücke in der italienischen Literatur auszufüllen, in der bis jetzt die unserem großen und kleinen „Kohlrausch" entsprechenden Werke fehlen. Es enthält Anleitungen zu 33 im Anfängerpraktikum auszuführenden Versuchen. Die Theorie der Apparate ist jeweils ausführlich und wohlverständlich behandelt, auch sind eine Anzahl Rechenbeispiele angeführt. Der Anhang enthält physikalische Tabellen.

Es ist anzunehmen, daß die Studierenden italienischer Hochschulen das Werkchen sehr begrüßen und mit Gewinn benutzen werden. E. Nies.

P. David, L'électro-acoustique. Rapport de l'acoustique moderne et de l'électricité. Conferences d'actualites scientifiques et industrielles. Heft XV. gr. 8°. 39 S. m. 20 Fig. Paris, Hermann & Co. 1930. Frs. 5.—

Der Abdruck des am 9. 5. 30 gehaltenen Vortrages soll Zusammenhänge zwischen der Elektrizität und Akustik, besonders auf Grund deutscher und amerikanischer Arbeiten, aufzeigen und auch die Franzosen zu eingehender Beschäftigung mit der Elektroakustik anregen. — Der Inhalt ist in drei Teile gegliedert: Schallmessung, Messung und Analyse von Tönen; Schallwiedergabe, Phonograph; direkte Tonerzeugung. Im letzten Abschnitt werden Gesichtspunkte für den Bau elektrischer Musikinstrumente entwickelt und auf bereits durchgeführte Analysen mechanischer Musikinstrumente hingewiesen. Das Heft vermittelt einen guten, bei der Kürze natürlich lückenhaften, Überblick über elektroakustische Fragen. E. Lübcke.

J. R. Brunner, Lehrbuch der Physik. Gr.-8°. 3., umgearb. Auflage. XXXII u. 460 S. Mit 560 Abb. Zürich 1929. Leemann & Co. Geb. Fr. 8.70.

Das Buch ist für die oberen Klassen der schweizerischen höheren Schulen bestimmt, aber auch zum Selbststudium sehr geeignet wegen seiner ausführlichen und wohlverständlichen Sprache. Der Inhalt, welcher das Experimentelle und die technische Anwendung besonders berücksichtigt, ist sehr reichhaltig. Erwähnt seien die Abschnitte über Wärmekraftmaschinen, Elektronentheorie u. elektrische Entladungen, Elektrotechnik (mit einem Kapitel „Elektrifikation der Bundesbahnen"), Neuere Untersuchungen.

Die Figuren sind zahlreich, aber neben einigen durchaus modernen (Turbinen, Elektrische Maschinen) finden sich neben dem zeitgemäßen Text ganz irreführende altmodische Bilder bei der Flugtechnik, die ersetzt werden sollten. E. Nies.

I. Thibaud, Les rayons X. kl.-8°. 218 S. m. 77 Fig. Paris 1930. Collection Armand Colin. 10 Fr. 50, geb. 12 Fr.

Das kleine Buch bietet eine kurze Übersicht über die Physik und Technik der Röntgenstrahlen. In den beiden ersten Teilen werden in knapper Form die wichtigsten Erscheinungen und Theorien der Röntgenphysik behandelt. Der dritte Teil gibt einen Überblick über Röntgenröhren, Hochspannungsapparate, Spektrographen und die technischen Anwendungen der Röntgenstrahlen zur Strukturanalyse. Der letzte Teil ist den den Röntgenstrahlen in der Wellenlängenskala benachbarten Strahlungen gewidmet.

Das Büchlein erhebt natürlich trotz seines vielseitigen Inhalts nicht den Anspruch, eine vollständige und erschöpfende Darstellung zu geben; es wird aber ohne Zweifel seinen Hauptzweck, einen Überblick über die moderne Röntgenphysik zu geben, sehr gut und vollständig erfüllen. F. Kirchner.

A. Duschek u. W. Mayer, Lehrbuch der Differentialgeometrie. Bd. 2. W. Mayer, Riemannsche Geometrie. Gr.-8°. VIII und 245 S. Mit 7 Fig. Leipzig u. Berlin 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 17.—.

Der Inhalt des 2. Bandes des Duschek-Mayerschen Lehrbuches der Differentialgeometrie ist unabhängig vom 1. Band. Er ist den allgemeinen Riemannschen Räumen gewidmet. Der Tensorkalkül bildet das formale Hilfsmittel; behandelt werden der n-dimensionale Raum mit besonderer Berücksichtigung der Parallelverschiebung und der Räume konstanter Krümmung, die l-dimensionalen Hyperflächen im n-dimensionalen Riemannschen Raum, besonders im Raume konstanter Krümmung und das Variationsproblem. Im Anhang wird u. a. der Gaußsche Integralsatz im n-dimensionalen Raume und der Tensorkalkül in der klassischen Mechanik behandelt. Auch dieser 2. Band, der ebenfalls an Ausstattung nichts zu wünschen übrig läßt, dürfte namentlich dem theoretischen Physiker von Nutzen sein. Volk.

G. Hessenberg, Vorlesungen über darstellende Geometrie. Herausgegeben von E. Salkowski. (Mathematik und ihre Anwendungen in Monographien und Lehrbüchern. Herausgegeben von E. Hilb, Bd. 3a.) Gr.-8°. XIV u. 274 S. Mit 481 Abb. Leipzig 1929. Akad. Verlagsgesellschaft. Geh. RM 19.—, geb. RM 20.50.

Zeichnen sich fast alle bisher erschienenen Bücher der von dem leider zu früh verstorbenen Hilb so geschickt ins Leben gerufenen Sammlung in ihrer Art aus, so gilt das besonders von den vorliegenden Hessenbergschen Vorlesungen über „Darstellende Geometrie". Es ist direkt eine Wonne, nach diesem Buch darstellende Geometrie zu treiben. So lebendig, so anschaulich, so klar entstehen die dem Anfänger nicht leichten Grundbegriffe; man lernt nicht bloß zeichnen und Zeichnungen lesen; die darstellende Geometrie wird dem Leser des Buches geradezu ein Erlebnis, das nicht bloß ad hoc sich bezieht. Sie tut sich ihm auf als ein besonders geeignetes Übungsfeld, auf dem das Wesen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Forschungsmethode leicht und klar erfaßt werden kann. Den Inhalt des glänzend ausgestatteten Buches, das zur ersten Einführung dienen soll, bilden im wesentlichen die Axonometrie, die Darstellung im Grund- und Aufriß, die Grundlagen der Messung; insbesondere werden der Zylinder, der Kegel, die Kugel, die Rotations- und Schraubenflächen mit Durchdringung und Schattenkonstruktionen behandelt. Wer tiefer eindringen will, findet in den zahlreichen Literaturhinweisen genug Anleitung. Volk.

R. Rosenberg, Experimentierbuch für den Unterricht in der Naturlehre. I. Band. Gr.-8°. XII u. 544 S. Mit 361 Abb. 5. Aufl. Leipzig 1929. G. Freytag. Wien 1929. Hölder—Pichler—Tempsky. Geh. RM 13.50, geb. RM 15.—.

Über die neue Auflage des bei allen Physiklehrern bekannten und geschätzten Buches ist außer der erfreulichen Tatsache, daß der erste Band (Allgemeine Hinweise, Versuche für Unter- und Mittelstufe) wieder zu haben ist, nicht Besonderes zu sagen, da sie sich von der vorhergehenden (1918) nicht wesentlich unterscheidet. E. Nies.

Berichtigung

zur Arbeit F. Kirchner, „Die spezifische Ladung des Elektrons", Physik. Zeitschr. **31**, 1073, 1930.

Auf Seite 1075 muß es im Text statt:

„$(1{,}7602 \pm 0{,}0025)$"

in Übereinstimmung mit den Angaben in Fig. 2 u. 3 heißen:

$$(1{,}7602 \pm 0{,}0025) \cdot 10^7 \text{ el. m. E.}$$

Tagesereignisse.

Der **Verein deutscher Ingenieure**, Berlin W 57, Potsdamerstraße 68, hat soeben einen Sonderdruck Nr. 485 (an Stelle des ungültig gewordenen Nr. 322) erscheinen lassen, der die gültigen Vorschriften für Außenantennen enthält.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Freiburg i. Br. Dr. Rudolf Signer für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Forstlichen Hochschule Dresden-Tharandt Dr. Rudolf Lorenz zum ord. Professor der Chemie an der Städtischen Gewerbehochschule (Friedrichs Polytechnikum) in Köthen (an Stelle des in den Ruhestand getretenen Professor Dr. Frederick Dupré.), der Privatdozent für technische Chemie an der Universität Halle Dr. Ing. Moritz Dolch zum a. o. Professor ebenda, der Physiker Dr. Rudolf Samuel zum Professor der Physik und Direktor des Physikalischen Instituts der Muslim University in Aligarh (India), Dr. I. L. O'Toole zum Assistant Professor für Chemie an der Universität New Brunswick.

Ehrung: Der ord. Professor der Physik an der Universität von Cambridge (England) Sir Ernest Rutherford wurde Titel und Rang eines Lord verliehen.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor für Pharmazie und angewandte Chemie an der Universität Würzburg Dr. Rudolf Weinland.

Gestorben: Der ord. Professor der medizinischen Chemie an der Universität Graz und Träger des Nobelpreises für Chemie 1923 Dr. Fritz Pregl, der a. o. Professor für Mathematik an der Technischen Hochschule Charlottenburg Dr. Eugen Stübler, der frühere a. o. Professor der anorganischen Chemie und Technologie an der Universität Freiburg i. Br. Hofrat Dr. Conrad Willgerodt, der frühere Honorarprofessor für Physik an der Universität Berlin und Observator an der Sternwarte Berlin-Schöneberg Dr. Eugen Goldstein (vgl. diese Zeitschrift **31**, 873—876, 1930).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig